

BALANÇO DOS FLUXOS ANUAIS DE FÓSFORO EM PORTUGAL E DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA DE SANEAMENTO PARA A SUA RECUPERAÇÃO

Ana Catarina Gonçalves da Cruz

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em:

Engenharia do Ambiente

Orientador: Professor Doutor António José Guerreiro de Brito

Júri:

(Presidente): Doutora Maria Teresa Marques Ferreira, Professora Catedrática do(a) Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

(Vogais): Doutor António José Guerreiro de Brito, Professor Associado com Agregação do(a) Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Doutora Cláudia Saramago de Carvalho Marques dos Santos Cordovil, Professora Auxiliar do(a) Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

2019

BALANÇO DOS FLUXOS ANUAIS DE FÓSFORO EM PORTUGAL E DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA DE SANEAMENTO PARA A SUA RECUPERAÇÃO

Ana Catarina Gonçalves da Cruz

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em:

Engenharia do Ambiente

Orientador: Professor Doutor António José Guerreiro de Brito

Júri:

(Presidente): Doutora Maria Teresa Marques Ferreira, Professora Catedrática do(a) Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

(Vogais): Doutor António José Guerreiro de Brito, Professor Associado com Agregação do(a) Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa

Doutora Cláudia Saramago de Carvalho Marques dos Santos Cordovil, Professora Auxiliar do(a) Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa.

2019

AGRADECIMENTOS

A elaboração da presente dissertação resulta não só do meu empenho pessoal mas também da intervenção direta de algumas pessoas, às quais estou muito agradecida, por todo o apoio e incentivo prestados que permitiram a conclusão deste importante objetivo de vida.

Agradeço ao Professor Doutor António José Guerreiro de Brito, meu professor e orientador, por toda a confiança depositada em mim, pelo seu acompanhamento, disponibilidade e por me permitir concluir a minha formação através da oportunidade concedida, tendo acreditado no meu empenho e capacidades para desenvolver este tema inovador, aplicado ao nosso país. Agradeço a sua disponibilidade para debater e me aconselhar sobre alguns aspetos da presente dissertação, bem como, pelos conhecimentos que me transmitiu.

A todos os professores do Instituto Superior de Agronomia, que se cruzaram comigo ao longo do meu percurso académico, o meu muito obrigada por todo o carinho demonstrado e apoio, bem como, pelos conhecimentos transmitidos.

Agradeço à minha família, pela presença permanente, apoio, paciência e por me permitirem continuar a sonhar e a alcançar os meus objetivos, porque sem eles nada disto seria possível. Obrigada por nunca terem deixado de acreditar em mim, até mesmo quando eu já não era capaz de o fazer.

Agradeço ainda a todos os meus amigos que me apoiaram e que se interessaram pela conclusão do trabalho que desenvolvi. Em particular, agradeço à Rita Gonçalves, à Patrícia Martinho, à Sílvia Sousa e à Suzanna Lancinha por me terem ajudado a rever o trabalho.

Agradeço a todos os que tiveram presentes, o apoio, o ânimo e o incentivo demonstrado ao longo de todo o período de elaboração do presente trabalho, que foi longo.

Obrigada mais uma vez a todos que direta ou indiretamente me ajudaram a realizar este objetivo.

RESUMO

O fósforo (P) é um elemento essencial à vida devido ao seu importante papel na transferência de energia através da adenosina trifosfato (ATP), fonte de energia universal em todos os sistemas vivos. Os depósitos minerais de rochas fosfatadas não estão distribuídos de forma uniforme. Avaliando a longo prazo, uma futura escassez de fósforo, resultante da sua utilização não-sustentável na produção alimentar. Esta, poderá vir a ter implicações para a segurança alimentar global, sendo este um recurso não-renovável, necessário à vida e insubstituível.

Assim, tornou-se necessário examinar os fluxos de fósforo, ao nível do nosso país, de modo a percebermos a forma como utilizamos este elemento. Os fluxos de fósforo foram analisados, tendo sido considerados os seguintes setores: cadeia de consumo humano, produção agrícola e animal, bem como, o processamento de alimentos e os fluxos da produção não alimentar.

Existem soluções sustentáveis para desafios futuros que envolvem o modelo da economia circular e que promovem a devolução de recursos ao processo produtivo, através da sua recuperação, reciclagem e/ou reutilização. Possibilitando assim, uma redução da sua extração e assegurando um futuro mais sustentável que auxilie a criação de novas oportunidades e de formas mais eficientes e inovadoras de obtermos os recursos necessários aos processos produtivos.

O presente trabalho apresenta uma revisão dos conhecimentos sobre o uso de fósforo em Portugal, os fluxos mais significativos e em complemento aborda soluções sustentáveis e economicamente viáveis para atuar em conformidade. É estimado, pelo presente estudo, uma recuperação potencial de cerca de 5.161,5 t P/ano no fluxo relativo às águas residuais urbanas.

Palavras-chave: Fósforo; Segurança Alimentar; Recuperação; Economia Circular; Sustentabilidade.

ABSTRACT

The phosphorous is an essential element to life because of its important role in the energy transfer from adenosine triphosphate (ATP), universal source of energy in all living systems.

The mineral deposits of phosphate rocks are not distributed evenly and estimating in a long term a future shortage of phosphorous, resulting of the not sustainable provision of this element for the food production, this may have implications to the global food security, being this a non-renewable resource, necessary to life and irreplaceable.

Therefore, has become necessary to understand and scan the phosphorus flows in depth, in our country, so we can perceive the way we use this element. The phosphorus flows were analyzed, having been considerate the next sectors: chain of human consumption, agriculture and animal production as well as food processing, and not alimentary productions flows.

There are sustainable solutions for future challenges which involve the circular economy model, promoting the devolution of resources to the productive process through its recuperation, recycling and/or reutilization, enabling a significant reduction of its extraction, ensuring a more sustainable future, that support the creation of new opportunities and more efficient and innovative ways to get the necessary resources to the productive processes.

Therefore, it will proceed to review the knowledge about the use of phosphorus in Portugal, and it will be presented sustainable and economically viable solutions, to act in conformity, being that the information presented can be used for the implementation of nutrients recovery systems, to wastewater treatment and simultaneously to the phosphorus recuperation, since that this study estimates a recovery of 5.161,5 t P/year in the flow related to the urban wastewaters.

Key words: Phosphorus, Food security, Recuperation, Circular Economy, Sustainability.

Índice

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	ii
ABSTRACT	iii
LISTA DE QUADROS	vi
LISTA DE FIGURAS	1
LISTA DE ABREVIATURAS.....	2
Capítulo 1 - Introdução	1
1.1. Enquadramento e justificação do tema escolhido.....	1
1.2. Objetivos.....	1
Capítulo 2 – A temática do fósforo	3
2.1. Relevância do fósforo.....	3
2.1.1. Relevância do fósforo na produção agrícola e na produção animal.....	4
2.1.2. Relevância do fosforo na constituição do organismo do ser humano	5
2.2. Reservas minerais disponíveis.....	6
2.3. Extração e Processamento	8
2.4. Utilizações de fósforo e a sua relevância.....	10
2.5. Ciclo bioquímico do fósforo no meio ambiente	12
2.5.1. Deposição atmosférica.....	13
2.5.2. Formas químicas e processos de transformação e/ou formação	14
2.6. Consequências da presença de fósforo em excesso – Enquadramento legislativo...	15
2.6.1. Pressões qualitativas e quantitativas sobre os recursos hídricos.....	17
Capítulo 3 – Materiais e Métodos.....	22
3.1. Descrição do sistema em estudo, dos fluxos principais e dos subjacentes	22
3.1.1. Descrição dos fluxos e dos dados por setor	22
3.1.1.1. <i>Setor da Produção de Culturas</i>	23
3.1.1.2. <i>Setor da Produção Animal</i>	23
3.1.1.3. <i>Setor do processamento de alimentos</i>	23
3.1.1.4. <i>Setor da Produção não Alimentar</i>	24
3.1.1.5. <i>Setor do Consumo Humano</i>	24
Capítulo 4 - Tecnologia apropriada com vista à recuperação do fósforo	39
4.1. Síntese das tecnologias implementadas, a nível internacional	39

4.2.	Recuperação de fósforo sob a forma de estruvite	46
4.2.1.	Características da estruvite	47
4.2.2.	Fatores que influenciam a precipitação de estruvite	48
4.2.3.	Tecnologias utilizadas à escala real.....	54
4.2.4.	Vantagens da recuperação de estruvite.....	56
Capítulo 5 –	Resultados e Discussão	57
Capítulo 6 –	Conclusão	65
Referências Bibliográficas		67

LISTA DE QUADROS

Tabela 1 - Produção mundial de fósforo proveniente de rochas fosfatadas, pelos principais países produtores, no período de 1991-2007, (Villalba et al., 2008).	7
Tabela 2 – Consumo de materiais e de energia para a produção de uma tonelada de P_2O_5 (1994), (Kippenberger, C. 2001.).	9
Tabela 3 – Resíduos sólidos resultantes da produção de uma tonelada de P_2O_5 , 1994. (Kippenberger, C. 2001.).	9
Tabela 4 - Limite de fósforo, para diferentes níveis de trofia em águas superficiais (Davis & Masten, 2004).....	18
Tabela 5 - Carga total de P nos setores da agricultura e pecuária, na respetiva RH, valor expresso em t/ano (APA,2015).	19
Tabela 6 - Quantidade de fósforo relativa aos fluxos principais e subjacentes, referentes a Portugal (t P/ano). Descrição dos fluxos principais e dos fluxos subjacentes de fósforo do modelo, incluindo os nomes dos fluxos, síntese dos métodos utilizados de cálculo, ano de referência dos dados, fontes de dados dos fluxos de massa ou relativos ao nutriente e respetivas concentrações de P, comentários e suposições. O modelo inclui fluxos de importação (I), fluxos de exportação (E) e os fluxos de perda (P) entre os setores produção de culturas (PC), produção animal (PA), processamento de alimentos (Proc.A), Produção não Alimentar (PnA) e o consumo humano (CH).....	26
Tabela 7 - Resumo de projetos internacionais com a mesma temática que o apresentado, apresentando uma breve panorâmica das medidas atualmente disponíveis.	39
Tabela 8 – Custos associados às diversas tecnologias de remoção de fósforo (Tetra Tech, 2013).	45
Tabela 9 – Descrição de reatores que estão neste momento a ser utilizados, na respetiva tecnologia, à escala real.....	54
Tabela 10 – Descrição dos fatores de vulnerabilidade influenciadores da sustentabilidade do fósforo.....	59
Tabela 11 - Descrição dos fluxos subjacentes a obter em futuros estudos.	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama síntese que representa o ciclo do fósforo (Emídio, 2012.).	12
Figura 2 – Carga de P_{total} e de N_{total} , relativas ao setor agrícola e pecuário (APA,2015).	19
Figura 3 – Percentagem do número de ETAR, por nível de tratamento (APA,2015).	20
Figura 4 - Percentagem da carga rejeitada nos recursos hídricos após tratamento (APA,2015).	21
Figura 5 - Frações molares dos reagentes que intervêm na formação da estruvite (Aidar, 2012).	49
Figura 6 - Variação da constante do produto de solubilidade da estruvite, em função do pH (Aidar, 2012).	49
Figura 7 - Quantidade estimada de fósforo (P) utilizado em Portugal, no ano de recolha dos dados (tP/ano), baseada nos processos agregados da produção alimentar e não alimentar, do consumo humano, da produção animal e ainda da produção de culturas, tendo como base os fluxos subjacentes. As importações estão assinalas a verde, exportações a vermelho, e as perdas a laranja. Os fluxos internos, com direção ascendente e descendente, estão a preto. Os fluxos a traço cinzento interrompido ilustram os fluxos que não foram possíveis de quantificar.	58

LISTA DE ABREVIATURAS

ADN - Ácido Desoxirribonucleico
ADP - Adenosina Difosfato
ARN - Ácido Ribonucleico
ATP - Adenosina Trifosfato
CBO₅ - Carência Bioquímica de Oxigénio
CH - Consumo Humano
CQO - Carência Química de Oxigénio
DQA - Diretiva-Quadro da Água
EBPR - Enhanced Biological Phosphorus Removal
ETAR - Estação de Tratamento de Águas Residuais
FAO - Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação
FT - Fósforo Total
FTP - Fósforo Total Filtrado
INE - Instituto Nacional de Estatística
MAP - *Magnesium Ammonium Phosphate*
P - Fósforo
PA - Produção Animal
PC - Produção de Culturas
PGRH - Plano de Gestão de Região Hidrográfica
PnA - Produção não Alimentar
Proc.A - Processamento de Alimentos
VLE - Valor Limite de Emissão

Capítulo 1 - Introdução

Uma das preocupações da sociedade atual é a preservação do meio ambiente, sendo fundamental a sua proteção, bem como, a utilização sustentável dos recursos naturais de modo a fazermos face às ameaças que figuram sobre estes. A capacidade de levar em linha de conta a procura crescente de bens, resultante do aumento populacional, de forma sustentável, colmatando as necessidades crescentes que causam pressões sobre o meio ambiente, sem causar a progressiva deterioração e degradação dos sistemas naturais necessários à vida, é um dos desafios globais da atualidade. Os problemas relacionados com a interação entre a sociedade e o meio ambiente adquiriram elevada importância, sendo que a solução adequada passa por interrelacionar as diversas componentes a nível ambiental, económico e social.

1.1. Enquadramento e justificação do tema escolhido

A nível global, existe uma distribuição desigual de fósforo, dado que as reservas conhecidas deste elemento estão confinadas a regiões específicas do planeta, por outro lado, está presente em excesso noutras zonas. A relevância deste, deve-se ao facto de o fósforo ser um recurso não-renovável, escasso, fundamental à vida e de limitada acessibilidade. A quantidade de fósforo existente no nosso planeta *versus* a sua utilização constitui atualmente um problema ambiental, dado que, as reservas existentes são finitas e a sua extração está a aumentar de acordo com as crescentes necessidades mundiais. O seu ciclo natural é muito demorado. Desde a formação do elemento até à obtenção da sua forma disponível para extração podem contabilizar-se milhões de anos.

A gestão sustentável que consiste no uso eficiente e eficaz dos recursos naturais é cada vez mais fundamental, uma vez que devem ser consideradas as implicações futuras das nossas ações para com os recursos não-renováveis, que não podem ser substituídos, tornando-se crucial que ocorram mudanças a nível da sociedade global, sendo que esta problemática poderá ser amenizada através de mais e melhor recuperação do elemento em estudo implementada em várias áreas.

Inicialmente, será necessário estudar os fluxos principais deste recurso em Portugal, sistema em estudo na presente dissertação, bem como, os fluxos subjacentes. Por fim, propor medidas a implementar para que seja possível proceder à recuperação do elemento em análise, com vista a uma melhoria ambiental sem detrimento do setor económico nem do bem-estar da sociedade em geral, seguindo o princípio da economia circular. O desafio é então quantificar os fluxos de fósforo em Portugal. Posteriormente, de acordo com as necessidades e capacidade económica, irá propor-se soluções adequadas e inovadoras em prol do meio ambiente e da economia nacional.

1.2. Objetivos

A presente dissertação tem como principal objetivo, analisar e quantificar os fluxos anuais de fósforo em Portugal, para tal, foi elaborada uma metodologia com vista a efetuar o cálculo da

sua quantidade em produtos e bens constituídos por este elemento, bem como, os fluxos de entrada e saída do fósforo.

A abordagem deste tema pretende contribuir para a transformação do conceito tradicional da recuperação de nutrientes, alterando assim, o paradigma para a criação de valor. A presente dissertação, pretende caracterizar e avaliar o modelo elaborado, fazendo um diagnóstico à produção de águas residuais, à utilização de fertilizantes fosfatados na agricultura e às lamas que resultam do processo de tratamento das águas residuais.

Outro aspeto sobre o qual a presente dissertação se vai debruçar é na caracterização dos vários processos e/ou sistemas com vista à avaliação de processos existentes. Pretende também apresentar possíveis soluções de recuperação do elemento que possam ser eficazes, nomeadamente, relativas às águas residuais, incluindo sempre que possível a correspondente informação económica.

Capítulo 2 – A temática do fósforo

O fósforo, elemento de símbolo químico P, é um não-metal de origem mineral que se oxida quando entra em contacto com o oxigénio, emitindo luz, foi descoberto por *Henning Brand*, em 1669 (Emídio, 2012). O fósforo existe no nosso planeta na forma de rochas fosfatadas. É comum encontrá-lo na forma de fosfatos que constituem cerca de 0,10 % da massa da crosta terrestre (Abreu, 2011).

A crescente procura agrícola dos últimos 75 anos, resultante da Revolução Verde, aumentou a mobilização global de fósforo cerca de quatro vezes (Falkowski et al., 2000; (Villalba, Liu, Schroder, & Ayres, 2008). Grande parte deste fósforo acabou por alcançar as águas superficiais, causando problemas de eutrofização (Bennett et al., 2001; Smith & Schindler, 2009).

2.1. Relevância do fósforo

Atualmente, apenas cerca de 20% do fósforo extraído é realmente consumido, sendo que os restantes 80% são perdidos ao longo da cadeia alimentar. Além das perdas de fósforo que ocorrem na produção agrícola, cerca de 55% (média global) do fósforo utilizado na produção alimentar é perdido por ineficiência dos processos que ocorrem desde a colheita até os alimentos chegarem ao nosso prato, incluindo os resíduos produzidos no seu processamento, transporte e armazenamento (Cordell et al., 2009).

Com a previsão do aumento em cerca de 40% das necessidades alimentares a nível global, em 2050, é necessário produzir mais mas não a qualquer preço. Alimentar a população mundial em crescimento requer que os agricultores produzam em maior quantidade e qualidade. Para que tal seja possível, todos os anos são adicionados ao solo grandes quantidades de fertilizantes químicos de forma a aumentar a produção das colheitas. Se a população humana crescer tal como previsto até 2050, será necessário que a produção de alimentos a nível mundial aumente cerca de 100%.

Num futuro próximo, os recursos minerais de fósforo vão tornar-se mais escassos, consequentemente, o preço deste recurso irá também aumentar, não esquecendo que as implicações para a segurança alimentar global e para a segurança internacional são significativas. Assim, o preço do fertilizante será resultado dos custos da energia associada à sua extração e processamento, bem como, da sua oferta e procura global.

Entre 2007 e 2008, o preço dos fertilizantes cresceu entre 500% e 700% (Cordell et al., 2009; Gilbert, 2009), grande parte deste aumento foi causado pela subida no preço do fósforo que coincidiu com uma crise alimentar global. À medida que o fósforo se torna escasso, os preços dos fertilizantes vão sofrer um aumento volátil, os custos com os combustíveis fósseis provavelmente irão tornar o preço da produção eficiente de alimentos excessivamente caros em algumas regiões do planeta. Assim, o fósforo é um nutriente limitante, (Elser et al., 2007)

uma vez que não existe nenhum substituto conhecido para o mesmo nos ecossistemas naturais ou nos agro-sistemas.

2.1.1. Relevância do fósforo na produção agrícola e na produção animal

Durante milhares de anos, a produção agrícola foi realizada de forma sustentável e com baixo impacto ambiental, uma vez que o fósforo existente era obtido: através dos resíduos provenientes das colheitas que eram devolvidos ao solo ou encaminhados para a alimentação animal; através dos *inputs* naturais, por exemplo, a sedimentação e/ou a reciclagem eficiente de fósforo, de tal forma que o ciclo de fósforo era praticamente fechado, ao contrário do que acontece com as práticas agrícolas modernas.

Existia assim, pouca necessidade de fornecimento de nutrientes na forma de fertilizantes químicos à produção agrícola, uma vez que, estimativas presumem que cerca de 50% do fósforo consumido pela produção animal era devolvido como resíduo aos solos onde os seus alimentos foram cultivados (Smil, 2000; Gilbert 2009), mas, têm ocorrido alterações a nível da localização da produção pecuária, sendo que esta tem sido deslocada para outro local que não o local onde as culturas são cultivadas. Consequentemente, devido à distância entre ambas as produções, o transporte de resíduos provenientes da produção animal, de volta para os solos agrícolas, torna-se economicamente pouco viável. Segundo, (Lauriente, 2003; & Smil, 2002) a produção de fertilizantes representa cerca de 80% a 90% da procura mundial de rocha fosfatada, sendo as taxas de fertilização agrícola aproximadamente 25 kg P/ha em algumas zonas da Europa (Liu et al., 2008; Vitousek et al., 2009).

A Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação (FAO) estimou que apenas 15% a 30% de fósforo aplicado na forma de fertilizante é realmente absorvido por culturas (FAO, 2006). Contudo, estão a ser feitos consideráveis avanços tecnológicos com o objetivo de aplicar fertilizantes de acordo com as eficiências de absorção de nutrientes pelas diversas culturas. É de salientar que se o fósforo estiver presente nos ecossistemas em excesso é poluente, causando efeitos nefastos como, por exemplo, a eutrofização das massas de água (Carpenter & Bennet, 2011).

O fornecimento adequado de nutrientes ao solo é essencial para o crescimento de uma cultura, sendo que, para além de água, as plantas necessitam de elementos químicos (azoto, fósforo, potássio, cálcio, enxofre e magnésio) (Chang, R., & Goldsby, K. a., 2013). Alguns dos nutrientes mencionados são necessários em maiores quantidades, particularmente, o azoto, o fósforo e o potássio, enquanto outros, são necessários em quantidades mais reduzidas, sendo igualmente essenciais para o crescimento das culturas.

Relativamente ao elemento em análise, as informações fornecidas pelo balanço do fósforo são necessárias para analisar as interações entre a produção agrícola e o meio ambiente, uma vez que só assim é que é possível monitorizar e integrar as preocupações ambientais na política agrícola e avaliar o impacto das alterações que possam ser implementadas no ambiente.

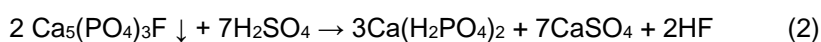
Segundo Schlesinger (1991), o fósforo é um macronutriente essencial às plantas e aos animais, pois, grande parte do fósforo produzido é utilizado na agricultura como fertilizante. O fósforo é assimilado pelas plantas na sua forma inorgânica: de ião ortofosfato (PO_4^{3-}). Esta forma química ocorre em solos que possuem pH próximos da neutralidade (Manahan, 1999). Contudo, na gama de pH, da maioria dos solos, as formas predominantes são H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , de mencionar que em solos ácidos o ião ortofosfato precipita ou é adsorvido pelas espécies Al^{3+} e Fe^{3+} .

A maioria das plantas contêm fósforo em concentrações que variam entre 0,1% e 0,4%, possuindo importância comprovada para estimular o crescimento das raízes e acelerar a maturação da planta (Gowariker, 2009; Smil, 2000). A fotossíntese utiliza o fósforo na forma de ortofosfato ou, em alternativa, como polifosfato, que por hidrólise se transforma em ortofosfato. Em solos alcalinos, o ião hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}) reage com o carbonato de cálcio (CaCO_3) e forma a hidroxiapatite, segundo a reação (1) (Manahan, 1999).



Na grande maioria dos solos agrícolas o fósforo pode já não estar disponível naturalmente, uma vez que se esgota ao longo da realização de sucessivos cultivos. Sendo a ingestão de alimentos ricos em fósforo essencial numa dieta equilibrada, há então necessidade de aplicar fertilizantes fosfatados com vista a aumentar a sua disponibilidade no solo, bem como, aumentar significativamente a sua fertilidade (Mengel, 1997).

Os fertilizantes fosfatados são derivados de rochas fosfatadas, como é o caso da fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$). A fluorapatite é insolúvel em água, pelo que tem de ser convertida em dihidrogenofosfato de cálcio ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$) através da adição de ácido sulfúrico, como demonstra a equação química (2) (Chang, R., & Goldsby, K. a., 2013).



Para maximizar o rendimento da equação química (2) é necessário que a fluorapatite seja o reagente limitante. A aplicação de fertilizantes fosfatados pode acarretar a contaminação dos solos cultivados, por metais vestigiais (tais como, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) presentes naturalmente nas rochas fosfatadas (Lambert *et al.*, 2007), bem como, através dos processos de erosão ou de infiltração contaminar as águas superficiais e/ou subterrâneas.

Estima-se que é necessário fornecer aos sistemas agrícolas a aplicação contínua de 40-120 kg/ha de P_2O_5 (equivalente a 18-52 kgP/ha) como fertilizante mineral por ano (Hansa, 2010).

2.1.2. Relevância do fósforo na constituição do organismo do ser humano

Os compostos de fósforo intervêm em funções vitais para os seres vivos por isso é considerado um elemento químico essencial, constitui cerca de 1% em massa do corpo humano (Chang, R., & Goldsby, K. a., 2013), está armazenado maioritariamente nos dentes e nos ossos. A forma de hidroxiapatite, constituída pelo ião fosfato (PO_4^{3-}), representa cerca de 85% do fosfato existente

no corpo humano. A manutenção dos níveis de fosfato extracelular e intracelular é importante para muitos processos biológicos, incluindo o metabolismo energético, a regulação da síntese proteica, o desenvolvimento esquelético e a integridade óssea.

Relativamente ao metabolismo energético, as células utilizam o fósforo para armazenar e transportar energia na forma de adenosina difosfato (ADP) e adenosina trifosfato (ATP) é também um componente essencial presente nos ácidos nucleicos, nomeadamente, nas moléculas de ADN (ácido desoxirribonucleico) e ARN (ácido ribonucleico), responsáveis pela transmissão das características genéticas (Gowariker, 2009; Smil, 2000). Faz parte ainda dos fosfolipídios que integram e dão flexibilidade às membranas plasmáticas celulares sendo o seu principal componente.

Tanto o excesso de fósforo como a sua deficiência interferem na absorção de cálcio, uma vez que atua como suporte no metabolismo dos compostos de cálcio (Borges et al., 2004).

A dose recomendada de fósforo para adultos saudáveis é de 700 mg/dia, sendo um elemento essencial para o desenvolvimento e manutenção das estruturas ósseas, essencialmente nas formas $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ e $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, é obtido através da alimentação. As principais fontes alimentares de fósforo são: laticínios, ovos, carne, peixe, cereais, leguminosas, frutas, chá e café, sendo que a deficiência nutricional de fosfato é incomum.

A deficiência em alguns fosfatos prejudica a qualidade de vida humana e em diversos casos acarreta doenças associadas como a osteoporose, artrite reumatoide, artrose, entre outras.

2.2. Reservas minerais disponíveis

O fósforo está presente no nosso planeta na forma de rochas fosfatadas, depósitos minerais ricos em fósforo. As rochas fosfatas são essencialmente constituídas por: fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) e grupos de apatites: (Chang, R., & Goldsby, K. a., 2013; Cevik *et al.*, 2010), tais como:

- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ (fluorapatite);
- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hidroxilapatite);
- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (clorapatite).

As fontes primárias de fósforo estão concentradas numa zona restrita, espacialmente, já que 77% das reservas conhecidas de rochas fosfatadas estão localizadas em Marrocos e no Sahara Ocidental (Cooper *et al.*, 2011). A Europa é uma região com poucos depósitos de rochas fosfatadas, a maioria está localizada na Finlândia (Ridder *et al.*, 2012). As reservas mundiais de fósforo, quantidades que podem ser economicamente extraídas ou produzidas a preços correntes, são estimadas em cerca de 2.400 milhões de toneladas de fósforo (10^6t P) ou $5.400 \times 10^6\text{t P}_2\text{O}_5$ (18.000 toneladas de rocha fosfática com 30% teor de pentóxido de fósforo [P_2O_5]), relativamente ao ano de 2005 (USGS, 2006).

Em 2005, a extração mundial de rocha fosfática foi de $19,4 \times 10^6$ t P ($44,4 \times 10^6$ t P_2O_5), aproximadamente equivalente à quantidade de fósforo transportado pelos rios para o oceano (USGS, 2006). São extraídas das rochas fosfatadas anualmente entre 17,5 e 20 milhões toneladas de fósforo (tabela 1), dos quais cerca de 80% destinam-se à agricultura, sendo que apenas cerca de 17% alcança a alimentação humana (CEEP Nº73, 2009; Shu *et al.*, 2006;; Rittmann *et al.*, 2011). É de salientar que cerca de 85% da produção mundial de P provem de rochas sedimentares, os restantes 15% provêm de rochas vulcânicas (Aduan *et al.*, 2004; Johnston, 2000). A tabela 1 expõe a produção de fósforo pelos principais países produtores no ano de 1991, 2001, 2004 e 2007, sendo que os dados obtidos mostram a tendência esperada relativa ao crescimento da produção.

Em 2009, foram estimadas as reservas de rochas fosfatadas, tendo sido declarado o valor de 15.000 milhões de toneladas, que corresponde a 1.963 milhões de toneladas de P (USGS, 2010). Segundo USGS, as reservas mundiais de rochas fosfatadas aumentaram de $1,6 \times 10^{10}$ t, em 2010 para $6,5 \times 10^{10}$ t, em 2011 e para $6,7 \times 10^{10}$ t em 2014.

Tabela 1 - Produção mundial de fósforo proveniente de rochas fosfatadas, pelos principais países produtores, no período de 1991-2007, (Villalba *et al.*, 2008).

Países Produtores	Produção mundial de fósforo (milhares de toneladas métricas de P)			
	1991 ¹	2001 ²	2004 ²	2007 ³
<u>Brasil</u>	284	746	839	810
<u>China</u>	2.840	2.753	3.343	3.951
<u>Marrocos</u>	2.490	3.234	3.714	5.715
<u>Rússia</u>	4.042 ⁴	1.704	1.748	2.491
<u>Tunísia</u>	831	1.066	1.048	ND
<u>Estados unidos</u>	6.336	4.033	4.545	4.682
<u>Resto do mundo</u>	3.420	3.900	4.319	3.115
Total	20.233	17.436	18.900	20.764

¹ Segundo Rabchevsky, G. 1995. Phosphate rock. Reston, VA: U.S. Geological Survey.

² Segundo Jasinski, S. M. 2005. Phosphate rock. Reston, VA: U.S. Geological Survey.

³ Segundo Lauriente, D. H. 2003. Phosphate rock. Menlo Park, CA: Stanford Research Institute.

⁴ Segundo USSR.

Nota: ND – Não Disponível.

Tendo em conta que todos os anos o consumo de fósforo aumenta devido à procura crescente de alimentos, as reservas atuais de rochas fosfatadas de alta qualidade estarão esgotadas dentro de 50-120 anos (Cordell *et al.*, 2009; Fixen, 2009 ; Smit *et al.* 2009); dentro de 100 anos, com base num aumento das necessidades de fósforo de 1,5% /ano (Shu *et al.*, 2006 ; Nieminen, 2010); ou ainda dentro de 50 a 400 anos (Reijnders, 2014; Sattari *et al.*, 2012; Scholz & Wellmer, 2013), de salientar que os períodos de tempo estimados dependem da dinâmica que existirá entre a oferta e a procura, bem como, dos consumos previstos e dos pressupostos de cálculo assumidos, pelos diversos autores. Em 2007, a procura global de fósforo mineral foi dominada pelos Estados Unidos (24%), China e países asiáticos (cerca de 18%) e África (17%), sendo que os restantes países do mundo consumiram cerca de 41% (Villalba *et al.*, 2008).

A extração de fósforo das rochas fosfatadas é cada vez mais dispendiosa, uma vez que estas estão presentes em profundidades cada vez maiores e com quantidades de fósforo cada vez menores (Niewersch *et al.*, 2010). Acrescenta-se ainda que a qualidade das reservas fosfatadas está a diminuir, estando estas sobre o controlo de um número reduzido de países, sendo que estes países podem afetar internacionalmente o comércio de fósforo (Cordell, *et al.*, 2009). A situação escrita anteriormente poderá ser muito desfavorável para a Europa, uma vez que a Europa importa cerca de 92% do seu consumo de fósforo (ESPP Nº99, 2013; Comissão Europeia, 2014).

Muito recentemente (Elser & Bennett, 2011; Cordell *et al.*, 2009), mencionaram que o pico da produção das reservas de rochas fosfatadas será alcançado em 2030, posteriormente, começará a diminuir o que pode conduzir ao aumento do seu preço. Foi sugerido que se adota-se um programa imediato de reciclagem de P das águas residuais, sendo possível remover cerca de 93% de P (Rahman *et al.*, 2011) através da cristalização de estruvite, uma vez que a utilização de MAP (*Magnesium Ammonium Phosphate*), como fertilizante, iria também reduzir a aplicação de fosfato no setor da produção agrícola.

2.3. Extração e Processamento

Os seres humanos perturbam o ciclo global de fósforo desde que a rocha fosfática foi explorada pela primeira vez, no final da década de 1860 nos Estados Unidos (Villalba *et al.*, 2008). Os fosfatos de cálcio são as fontes mais comuns de fósforo, uma vez que são extraídos com um teor médio de fósforo de 13% e contêm também cálcio, ferro, alumínio, magnésio, sílica, sódio, potássio, flúor e impurezas (Lauriente, 2003). Nas rochas fosfatadas, a concentração, normalmente, varia de 15% a 33% de P_2O_5 (Villalba *et al.*, 2008), sendo que estas rochas são utilizadas para se proceder à produção de ácido fosfórico, as principais *entradas* e as correspondentes *saídas* estão presentes na tabela 2.

Tabela 2 – Consumo de materiais e de energia para a produção de uma tonelada de P_2O_5 (1994), (Kippenberger, C. 2001.).

Estado de produção	Entradas	Saídas
Exploração mineira	Eletricidade - 697 MJ	Resíduos - 21,8 t
	Gasóleo - 125 MJ	Água da exploração mineira
	Explosivos - 3,3 MJ	Gases de escape (gasóleo)
Processamento de minerais	Água	Água residual
	Eletricidade – 1.128 MJ	Lixiviantes – 6,47 t
	Reagentes flotação	Gases de escape (resultantes da combustão de gasóleo)
	Gasóleo – 396 MJ	

Existem vários problemas associados à exploração mineira para a obtenção de fosfato (Lauriente, 2003). Existe uma quantidade considerável de resíduos produzidos. De salientar, que mais de metade das matérias-primas utilizadas permanecem no local após a exploração (ganga). As médias dos resíduos gerados na produção mundial estão resumidas na tabela 3.

Tabela 3 – Resíduos sólidos resultantes da produção de uma tonelada de P_2O_5 , 1994. (Kippenberger, C. 2001.)

t minério/t produto	t resíduos/t produto	t lixiviantes/t produto	t total
9,5	21,8	6,5	28,3

A eficiência da exploração mineira é muito baixa, estima-se que cerca de 33% dos fosfatos sejam perdidos no decorrer da exploração, processamento e outras operações metalúrgicas (Kippenberger, 2001), de referir que um adicional de 10% é perdido no seu transporte e manuseamento (Lauriente, 2003). A eficiência do processo de exploração mineira na China, por exemplo, foi de 49% no ano de 2000 (CNCIC, 2002).

Os custos económicos e ambientais associados à extração de fósforo, ao seu processamento, e ao seu transporte têm vindo a aumentar, tendo o seu preço sofrido uma inflação acentuada no mercado em 2008. Apesar do cenário apresentado e com a crise económica mundial, o preço obteve uma queda em 2009 (recupera da queda desde 2011) (Nieminen, 2010; ESPP n.º 114, 2015). Atualmente, o valor está em ascensão gradual, nomeadamente, pela diminuição da sua qualidade (devido à presença de Cd, U e Zn) e pela previsível escassez futura.

Uma vez extraído, o fósforo é tipicamente refinado e purificado (Villalba et al., 2008), sendo que para gerar 1 t de ácido fosfórico, o processo requer mais de 3 t de rocha fosfatada, 1,4 t de ácido sulfúrico e 11 m³ de água e produz cerca de 5,4 t de fosfogesso como produto (Ayres & Ayres, 1998), não esquecendo que o processo mencionado também requer energia de combustíveis fósseis.

Muitas das análises quantitativas relativas ao uso de fósforo pelo homem concentraram-se em aspetos industriais (por exemplo estudos realizados por: Liu *et al.*, 2008; e por Villalba et al., 2008), agrícolas ou alimentares (por exemplo, Cordell et al., 2009).

2.4. Utilizações de fósforo e a sua relevância

O fósforo é um elemento que possui um amplo espectro de aplicações, a sua forma elementar é utilizada em diversas aplicações pirotécnicas, como por exemplo, no fogo de artifício ou na caixa dos vulgarmente denominados fósforos, pode ainda ser empregue na indústria farmacêutica como fixador de cálcio. No caso dos detergentes líquidos, utiliza-se o pirofosfato de sódio (Na₄P₂O₇), uma vez que hidrolisa o ião fosfato (PO₄³⁻) mais lentamente. Relativamente aos detergentes sólidos, estes possuem na sua constituição tripolifosfato de sódio (Na₅P₃O₁₀), que possui as seguintes funções (Alves, 2007):

- Atuar como base: faz com que a água de lavagem seja alcalina melhorando a ação do detergente;
- Reagir com os iões cálcio e magnésio da água dura;
- Manter as partículas e as gorduras em suspensão, facilitando a sua remoção.

O ácido fosfórico e os fosfatos têm inúmeras aplicações comerciais, nomeadamente, em retardadores de chamas, dentífricos (fosfato de cálcio) (White & Gerlach, 2000) e ainda como suplementos da alimentação animal, conservantes alimentares, agentes anticorrosivos, cosméticos, entre outras (Cevik *et al.*, 2010). O ácido fosfórico (H₃PO₄) é o acidulante mais usado em refrigerantes, sendo responsável por regular a doçura, realçar o sabor da bebida e baixar o pH. O ácido fosfórico concentrado pode conter entre 70% e 75% de pentóxido de fósforo (P₂O₅) é importante para a agricultura uma vez que dá origem a fosfatos que são utilizados na produção de fertilizantes, bem como, revestimento interno de lâmpadas fluorescentes (White & Gerlach, 2000).

Os ortopolifosfatos (HPO₄ e H₂PO₄⁻, PO₄ reativos, PO₄ condensados, óxidos de fósforo) são utilizados para prevenção e tratamento de doenças como osteoporose, artrite reumatoide, artrose e problemas renais. A combinação destes fosfatos também pode ser utilizada como antioxidante e solubilizante, sendo também benéficos para as funções mentais: memória e raciocínio (Chang, R., & Goldsby, K. a., 2013).

Na indústria alimentar, os polifosfatos são utilizados em sumos para estabilizar a vitamina C por apresentarem capacidade antioxidante (Hourant, 2004), são também utilizados em carnes por promoverem o aumento do pH, a retenção de água e a abertura das estruturas das proteínas. Em alguns cosméticos é utilizado como agente quelante e como solução tampão, mas são utilizados principalmente devido à sua capacidade antioxidante e antibacteriana (Kim *et al.*, 2004).

O estudo acerca da hidrólise de fosfatos condensados apresenta grande interesse prático pelo facto de que o produto final, o ortofosfato, é um ótimo agente precipitante (Greenfield & Clift, 1975). Nas suas pesquisas, (Gauer, 1998), atribuiu aos fosfatos propriedades antioxidante e solubilizante por possuírem capacidade de dissolver precipitados de metais e solubilizá-los rapidamente. Os processos oxidativos podem ser evitados através da modificação das condições ambientais ou pela utilização de substâncias antioxidantes com a propriedade de impedir ou diminuir o desencadeamento das reações oxidativas (Allen & Hamilton, 1983). Os antioxidantes são eficazes na prevenção de doenças crónicas, tais como doença de Alzheimer e de Parkinson (Cerqueira *et al.*, 2007).

2.5. Ciclo bioquímico do fósforo no meio ambiente

O ciclo do fósforo, apresentado na figura 1, é endógeno, uma vez que neste não é produzida nenhuma substância volátil em quantidades relevantes, dado que, o potencial redutor dos solos portugueses não permite a formação de fosfina (hidreto de fósforo, também conhecido como fosfano e, eventualmente, fosfamina - PH_3), gás incolor extremamente tóxico (Aduan *et al.*, 2004).

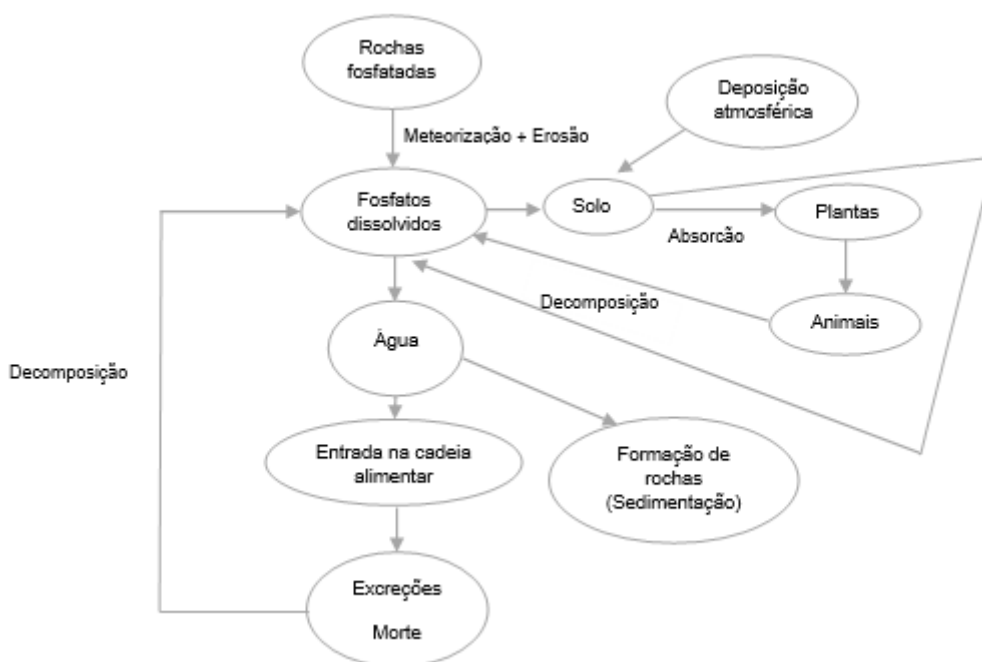


Figura 1 - Diagrama síntese que representa o ciclo do fósforo (Emídio, 2012.).

O transporte fluvial é responsável pelo maior fluxo anual de fósforo, uma vez que os rios transportam em direção aos oceanos cerca de $2,1 \times 10^7 \text{ t P/ano}$. Desta quantidade, apenas cerca de 10% fica disponível para ser utilizado pelo biota marinho, os restantes 90% estão ligados às partículas pesadas do solo e por isso sedimentam rapidamente (Emídio, 2012).

O ciclo do fósforo completa-se quando os processos tectónicos da crosta terrestre fazem surgir as rochas sedimentares acima do nível do mar, sendo que estas podem ser novamente meteorizadas, recomeçando de novo o ciclo. Este ciclo ocorre numa escala temporal de centenas de milhões de anos (Aduan *et al.*, 2004).

No solo agrícola, após ocorrer a mineralização do fósforo, este é absorvido pelas raízes das culturas, sendo posteriormente incorporado na cadeia trófica. É devolvido ao solo através dos excrementos ou através da morte dos organismos. Parte do elemento é transportado para as águas através dos processos como o de infiltração ou o do escoamento superficial, onde posteriormente incorpora a cadeia trófica marinha, ou se acumula no solo marinho, onde ficará retido até as algas ou outros organismos o conseguirem incorporar novamente na cadeia trófica.

2.5.1. Deposição atmosférica

A principal fonte, não antropogénica, de fósforo para os ecossistemas terrestres é a desintegração mineral, mas podem existir casos em que a deposição de P é significativa (Newman, 1995).

O estudo de (Tipping *et al.*, 2014), compila alguns dos dados que foram publicados, bem como, obtidos, acerca da deposição atmosférica na forma de fósforo total (FT), fósforo total filtrado (FTF) e fósforo inorgânico ($\text{PO}_4\text{-P}$) relativamente ao solo, bem como, aos lagos e oceanos, sendo que a maioria (82%) dos locais de medição estão localizados na Europa e na América do Norte. Segundo (Tipping *et al.*, 2014), as taxas de deposição possuem uma distribuição log-normal, sendo que para todo o conjunto de dados, as médias geométricas da taxa de deposição são de 0,027, 0,019 e 0,14 $\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$ para FT, FTF e $\text{PO}_4\text{-P}$, respetivamente. É de salientar, que no mesmo artigo, a média geométrica da taxa de deposição para a Europa é de 0,022 $\text{g P m}^{-2} \text{a}^{-1}$, sendo que a extrapolação dos resultados para todas as áreas só pode ser considerada como uma aproximação.

Com base nas taxas de deposição medidas diretamente no solo, e tendo como base estimativas publicadas da deposição de P para os oceanos, (Tipping *et al.*, 2014) estimou uma transferência anual total de P para e da atmosfera de $3,7 \times 10^6 \text{t}$. No entanto, grande parte do fósforo presente em partículas maiores (principalmente partículas de aerossóis biológicos primários) é novamente depositada perto da sua origem, conforme descrito pelas simulações realizadas por (Mahowald *et al.*, 2008). As concentrações de FT na atmosfera são muito menores comparativamente com outros macronutrientes (Schlesinger, 1997), variando de apenas 2 a 200 ng m^{-3} , o que torna a sua deteção difícil.

Segundo a literatura (Newman, 1995), os principais componentes de fósforo emitidos para a atmosfera, posteriormente depositados, envolvem principalmente poeiras provenientes dos desertos e dos solos, aerossóis, cinzas de vulcões, queima de biomassa, combustão de petróleo e de carvão e emissões resultantes do fabrico de fosfato. Cálculos efetuados sugerem que o transporte atmosférico poderia trazer uma significativa redistribuição local de P entre os ecossistemas terrestres, embora a maioria do fósforo atmosférico seja de origem natural, as transferências locais de terras férteis fertilizadas para ecossistemas pobres em P podem ser significativas, apesar desta temática requerer mais pesquisas (Tipping *et al.*, 2014).

Graham & Duce, 1979, reuniu informações, através de amostras capturadas em coletores de precipitação⁵, tendo estimado uma entrada anual para a atmosfera e uma perda desta de 4,56 Tg, com 3,21 Tg depositados. A taxa de deposição média global para toda a área terrestre derivada disto é de 0,022 $\text{g m}^{-2} \text{a}^{-1}$, mas se esta for calculada omitindo dados relativos às altas latitudes (Graham & Duce, 1981), obtém-se um valor médio anual de 0,027 g/m^2 . Calcularam

⁵ As amostras recolhidas, são analisadas quer por colorimetria de azul de molibdénio quer a cromatografia iónica, de aniões com supressão. As amostras contaminadas foram identificadas, sendo que para isso utilizam um balanço de cargas iónicas e reconhecimento de altas concentrações de P, K,

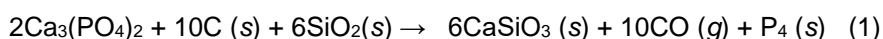
ainda uma taxa de deposição para os oceanos de $0,56 \text{ Tg a}^{-1}$, implicando deposição de $0,83 \text{ Tg a}^{-1}$, o que corresponde a uma taxa de deposição média de $0,007 \text{ g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$ (assumindo deposição nula em áreas de latitude altas). Esta taxa simulada é apenas cerca de um quarto dos valores da medição direta, portanto, parece haver discordância sobre as transferências atmosféricas e as entradas prováveis de P para os ecossistemas terrestres. Mahowald *et al.*, 2008, sugeriram que a discrepância poderia ser explicada pela emissão e deposição envolvendo partículas relativamente grandes ($> 10 \text{ mm}$) não consideradas nas suas simulações. Assim, uma questão fundamental é a escala do transporte atmosférico.

Por exemplo, um estudo relativo às entradas atmosféricas de P para a ilha de Tutuila (Samoa), Graham & Duce, 1981, estimou que apenas cerca de 20% da deposição diretamente medida foi realmente uma entrada líquida. Assim, é fundamental a distinção entre entradas externas e entradas locais (Newman, 1995).

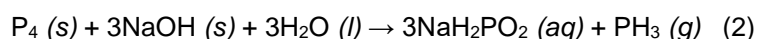
Melhorar a quantificação de diferentes formas de deposição direta de P e procurar variáveis explicativas de condução espacial, temporal, meteorológica, sintetizando a informação mais abrangente de dados publicados sobre deposição de P e combiná-los com dados não publicados provenientes de programas de monitorização para o Reino Unido e Alemanha, analisando resultados acerca de fontes P, foram alguns dos objetivos do estudo de (Tipping *et al.*, 2014) considerando que a deposição de P pode afetar, a nível de nutrientes, diferentes ecossistemas. Em vista das preocupações generalizadas sobre a contaminação, pode haver uma tendência de os resultados relatados superestimarem a deposição de P que foi transportada por processos atmosféricos. A superestimação da deposição total de P também pode ser causada se os resultados não forem relatados nos casos em que a deposição de P está abaixo do limite de deteção (Dezzeo & Chacón, 2006). Ao considerarmos o ecossistema a longo prazo e a utilização de P é pertinente perguntar se os dados contemporâneos são representativos ao longo do tempo. Vários relatórios mostram que a deposição de poeira variou em quantidade ao longo do tempo (Tipping *et al.*, 2014).

2.5.2. Formas químicas e processos de transformação e/ou formação

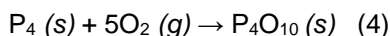
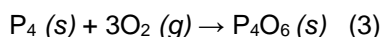
Segundo (Chang & Goldsby, 2013), através do aquecimento do fosfato de cálcio com carbono, na forma de coque e na presença de sílica (na forma de areia), é possível obter o fósforo elementar, como demonstra a equação 1.



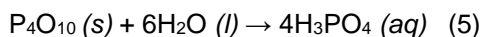
A fosfina, PH_3 , é um hidreto de fósforo relevante, uma vez que é um gás incolor, muito tóxico, formado pelo aquecimento de fósforo branco com hidróxido de sódio concentrado, como ilustra a equação 2, que se segue.



Existem várias formas alotrópicas do fósforo, de salientar o fósforo branco e o fósforo vermelho. O fósforo branco é constituído por moléculas tetraédricas de P_4 , é um sólido insolúvel em água, mas solúvel em sulfureto de carbono e em solventes orgânicos. É uma substância tóxica que surge de forma espontânea quando exposta ao ar sendo por isso usado em bombas e em granadas. A sua elevada reatividade é devida à tensão estrutural que possui, uma vez que as ligações P-P estão comprimidas na molécula tetraédrica P_4 . Quando aquecido até aos 300°C , na ausência de ar, o fósforo branco converte-se lentamente em fósforo vermelho, sendo que este tem uma estrutura polimérica e é mais estável e menos volátil do que o fósforo branco. O ácido fosfórico (H_3PO_4) é formado através da reação entre o gás fosfina e o oxigénio presente no ar. O fósforo forma compostos com os átomos de halogénio, designados halogenetos de fósforo. Dois óxidos importantes constituídos por fósforo são o hexaóxido de tetrafósforo (P_4O_6) e o decaóxido de tetrafósforo (P_4O_{10}), sendo que se obtêm através das reações 3 e 4, respetivamente.



Os dois óxidos convertem-se em ácidos na presença de água. O composto P_4O_{10} tem grande afinidade com a água, dando origem ao ácido fosfórico, como demonstra a equação 5, por esta razão é muitas vezes utilizado para remover água de solventes.



Alguns oxoácidos que contêm fósforo são: o ácido fosforoso (H_3PO_3), o ácido fosfórico (H_3PO_4), e o ácido trifosfórico ($H_5P_3O_{10}$). De salientar que o ácido fosfórico é um ácido fraco, obtendo-se industrialmente pela reação do fosfato de cálcio com o ácido sulfúrico.

2.6. Consequências da presença de fósforo em excesso – Enquadramento legislativo

O fósforo é um elemento essencial para as plantas, para os animais e para o ser humano, sendo largamente utilizado na agricultura. Mas, quando aplicado em excesso no solo pode atingir as águas.

Os fosfatos presentes nos recursos hídricos podem ser de origem natural ou antropogénica. São de origem natural quando resultam da decomposição de matéria biológica e/ou mineral, por sua vez, são de origem antropogénica, quando resultam de atividades humanas, por exemplo de falhas no tratamento de águas residuais ou da escorrência de águas que atravessam solos agrícolas fertilizados (USEPA, 2010).

A água, recurso limitado, é essencial à vida e necessária para manter o equilíbrio dos ecossistemas, da produção de alimentos e de energia, sendo por vezes colocadas sobre este recurso pressões ambientais e económicas. A remoção de fosfatos dos detergentes possui

elevada importância, uma vez que permite reduzir a sua presença em excesso nas massas de água.

O fósforo está presente nas águas residuais, podendo apresentar-se no meio aquático sob a forma de:

- Fosfatos (forma orgânica do fósforo);
- Ortofosfatos (radicais livres);
- Polifosfatos ou fosfatos condensados (polímeros dos ortofosfatos).

De salientar que os fosfatos provêm da interação, entre os sedimentos e a água, através de reações redox, uma vez que estas dependem da estabilidade dos minerais e da atividade metabólica das bactérias.

O fósforo é um nutriente que contribui para a eutrofização das massas de água e é um dos parâmetros químicos a cumprir relativamente às metas definidas na Diretiva-Quadro da Água (DQA). A DQA foi transposta para a ordem jurídica nacional através da Lei da Água, alterada e republicada pelo Decreto-Lei n.º 130/2012 de 22 de junho, e por legislação complementar. É de destacar que o principal objetivo ambiental da DQA é o de alcançar o bom estado em todas as massas de água superficiais e subterrâneas.

Existem mais de 400 zonas costeiras sem vida em todo o mundo, sendo que a maioria foi atingida por descargas, realça-se que este número está a aumentar cerca de 10% por década (Rittmann *et al.*, 2011).

No âmbito do 2.º ciclo de planeamento dos Planos de Gestão das Regiões Hidrográficas (PGRH 2016-2021), foi reavaliada a classificação do estado das massas de água anteriormente determinada (APA, 2015) para as oito Regiões Hidrográficas (RH) existentes em Portugal continental:

- RH1 - Região Hidrográfica do Minho e Lima;
- RH2 - Região Hidrográfica do Cávado, Ave e Leça;
- RH3 - Região Hidrográfica do Douro;
- RH4 - Região Hidrográfica do Vouga, Mondego e Lis;
- RH5 - Região Hidrográfica do Tejo e Ribeiras do Oeste;
- RH6 - Região Hidrográfica do Sado e Mira;
- RH7 - Região Hidrográfica do Guadiana;
- RH8 - Região Hidrográfica das Ribeiras do Algarve.

Relativamente às oito RH existentes em Portugal continental, o estado das massas de água superficiais e subterrâneas, comparando a classificação do estado global das massas de água superficiais entre o 1.º e 2.º ciclo de planeamento, no 1.º ciclo⁶ obteve-se uma classificação de

⁶ As Ribeiras do Oeste foram incluídas na RH 5 para facilitar a comparação com o 2º ciclo.

“Bom ou Superior” para 52% das massas de água, e no 2º ciclo 53% (APA, 2017). Relativamente à classificação do estado ecológico bem como do estado químico das massas de água superficiais, no 2.º ciclo, as áreas com maior intensidade agrícola/pecuária ou com maior densidade populacional e mais industrializadas são as que possuem pior classificação.

Relativamente às águas subterrâneas, foi possível realizar uma comparação entre o 1.º e 2.º ciclo de planeamento. Quanto ao estado quantitativo, no 2º ciclo 4% das massas de água subterrâneas apresentam um estado quantitativo de medíocre, no 1º ciclo apenas 1% das massas de água apresentavam um estado inferior a bom, (APA, 2017).

No que diz respeito à avaliação do estado químico, no 2º ciclo de planeamento 12% das massas de água subterrâneas apresentam um estado químico medíocre, sendo as fontes de poluição difusas (produção agricultura) são responsáveis por 11% dos casos (APA, 2017).

Estabeleceu-se que anos compreendidos entre 2021 e 2027 que todas as massas de água, superficiais e subterrâneas, atinjam os objetivos ambientais recomendados pela DQA. Em termos percentuais, até 2021 estima-se que o esforço a realizar será maior nas regiões do Alentejo (RH 6 e RH 7), enquanto que até 2027 será nas regiões do Norte (RH 1 e RH 2) e do Sul (RH 8).

2.6.1. Pressões qualitativas e quantitativas sobre os recursos hídricos

As pressões quantitativas resultam da captação de água para a produção de água para consumo humano, para a rega ou para a atividade industrial. Por sua vez, as pressões qualitativas podem ser classificadas como pontuais ou difusas. As pressões pontuais representam as descargas de águas residuais com origem urbana, doméstica e/ou industrial. As pressões difusas resultam de descargas de águas residuais no solo com origem nas fossas sépticas, nas explorações pecuárias intensivas que possuem valorização agrícola dos efluentes pecuários, nas explorações pecuárias extensivas, nas áreas agrícolas, nos campos de golfe e na indústria extrativa. Realça-se que na poluição difusa as pressões qualitativas resultam do arrastamento de poluentes naturais e antropogénicos por escoamento superficial até às massas de água superficiais ou por lixiviação até às massas de água subterrâneas, podendo resultar do excesso de fertilizantes aplicados em terrenos agrícolas, de produtos fitofarmacêuticos aplicados em explorações agrícolas, óleos, gorduras e substâncias tóxicas provenientes do escoamento superficial de zonas urbanas, sais resultantes das práticas de rega e escorrências ácidas de minas abandonadas, bem como de microrganismos e nutrientes provenientes da valorização agrícola de efluentes pecuários (APA, 2016)

As pressões hidromorfológicas estão associadas a alterações físicas nas áreas de drenagem, nos leitos e nas margens dos cursos de água com impacte nas condições morfológicas e no regime hidrológico das massas de água. Por fim, as pressões biológicas referem-se a pressões de natureza biológica que podem ter impacte nestes ecossistemas, como é o caso da introdução de espécies exóticas (APA, 2016).

Possuir conhecimento acerca das cargas rejeitadas sobre os recursos hídricos, bem como os volumes captados, permite estabelecer a relação causa-efeito sobre o estado das massas de água e avaliar quais as medidas adequadas a tomar relativamente às pressões sofridas, de forma a atingir os objetivos ambientais.

O principal efeito do aumento da concentração de fósforo nas águas superficiais é a eutrofização. Na tabela 4 estão expressos os limites de fósforo total ($\mu\text{g/l}$), face à classificação dos diferentes níveis tróficos.

Tabela 4 - Limite de fósforo, para diferentes níveis de trofia em águas superficiais (Davis & Masten, 2004).

Classificação	Fósforo total ($\mu\text{g/l}$)
Oligotrófico	3,0 – 17,7
Mesotrófico	10,9 - 95,6
Eutrófico	15 - 386
Hipertrófico	>100

A eutrofização consiste no enriquecimento das águas com fósforo, uma vez que a sua presença origina o crescimento de fitoplâncton e consequentemente o aumento da turbidez da água. Assim, as algas que se encontram a maior profundidade ficam impossibilitadas de realizar a fotossíntese, acabando por entrar em decomposição (Carpenter & Bennett, 2011; Steffen *et al.*, 2015), podendo levar à morte de indivíduos de várias espécies (Carapeto, 1999), causando impactes na cadeia trófica, na biodiversidade e na qualidade da água.

A eutrofização das massas hídricas superficiais é um problema a nível de planeamento e de gestão dos recursos hídricos, devido às características difusas da contaminação com origem na produção agrícola, à envolvente socioeconómica, como também à ausência de tratamentos apropriados por parte de algumas Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) (Rodrigues *et al.*, 2004). A legislação desenvolvida para este sector, visa proteger as águas superficiais, bem como as águas subterrâneas, evitando a sua degradação.

Relativamente às pressões quantitativas, salienta-se que a nível do continente, o sector agrícola foi o maior consumidor de água com cerca de 73%, seguido do sector urbano com 19% (APA, 2015). No que se refere às pressões qualitativas, as cargas rejeitadas em termos de Carência Bioquímica de Oxigénio (CBO_5) e de Carência Química de Oxigénio (CQO) mais elevadas verificou-se que para setor urbano e industrial (CBO_5 e CQO em t/ano) ocorreu na RH 4 e 5. As cargas do sector agrícola e pecuário (fósforo total e azoto total) são apresentadas na figura abaixo (APA, 2016).

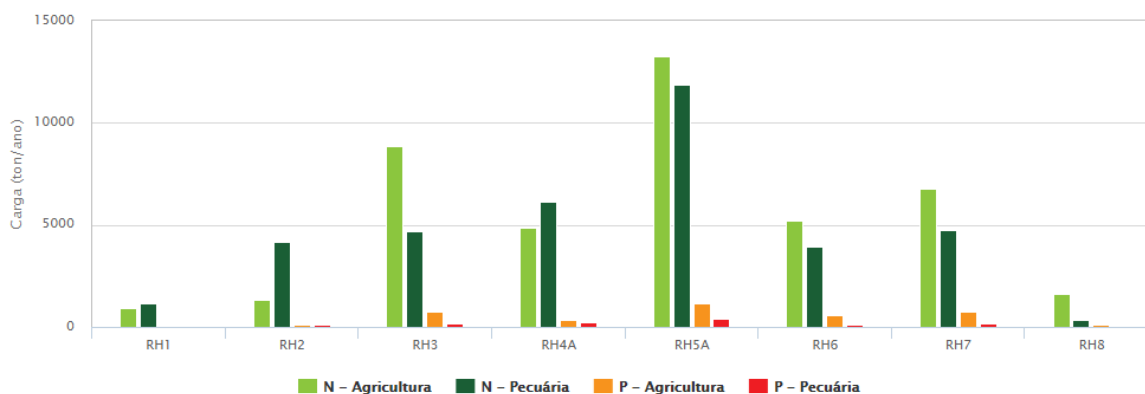


Figura 2 – Carga de P_{total} e de N_{total}, relativas ao setor agrícola e pecuário (APA,2015).

Com base na figura 2, verifica-se que de uma forma geral a agricultura e a pecuária apresentam valores de carga de FT menos significativos do que de azoto, sendo que os valores obtidos por (APA, 2016), estão presentes na tabela 5, que se segue.

Tabela 5 - Carga total de P nos setores da agricultura e pecuária, na respetiva RH, valor expresso em t/ano (APA,2015).

Região Hidrográfica	Setor	
	Agricultura	Pecuária
RH 1	65	42
RH 2	112	136
RH 3	740	169
RH 4 A	334	232
RH 5 A	1 139	416
RH 6	554	126
RH 7	742	146
RH 8	128	11

O Decreto-Lei n.º 236/98, de 1 de agosto estabelece normas, critérios e objetivos de qualidade, com vista à proteção do meio aquático e à melhoria da qualidade dos recursos hídricos em função dos seus principais usos. Menciona ainda que na descarga de águas residuais o valor limite de emissão (VLE) de fósforo é de 10 mg/l, sendo de 3 mg/l em águas que alimentem lagoas ou albufeiras e de 0,5 mg/l quando a descarga é efetuada em lagoas ou albufeiras.

O tratamento das águas residuais urbanas (águas residuais domésticas ou a mistura destas com águas residuais industriais e/ou com águas pluviais) em Portugal, é regulado pela Diretiva 91/271/CEE posteriormente alterada pela Diretiva 98/15/CEE e pelo Regulamento (CE) n.º 1882/2003. Estas Diretivas foram transpostas para a legislação portuguesa através do Decreto-Lei n.º 152/97, de 19 de junho e pelo Decreto-Lei n.º 348/98, de 9 de novembro.

A caracterização das águas residuais, do ponto de vista de tratamento, depende da sua origem, sendo composta pela sua caracterização física, química e biológica. O Decreto-Lei n.º 74/90 e o Decreto-Lei n.º 46/94 possibilitam o controlo a nível industrial realizado por qualquer entidade credenciada, sendo que estabelecem:

- Normas e critérios de qualidade com o objetivo de proteger, sustentar e melhorar os recursos hídricos, em função dos seus principais usos;
- Regime de licenciamento da utilização do domínio hídrico.

Tendo em conta a origem das águas estas podem ser classificadas em domésticas ou industriais, sendo que as águas residuais domésticas são geralmente resultantes da atividade habitacional. As características das águas residuais industriais são função do tipo e processo de produção.

As águas residuais urbanas devem ser consideradas como resultantes da mistura de águas residuais domésticas com as industriais e/ou pluviais. A descarga de águas residuais urbanas provenientes de aglomerações com um equivalente populacional (e.p.) inferior a 2.000, efetuadas em águas doces e estuários, bem como as descargas provenientes de aglomerações com um e.p. inferior a 10.000, efetuadas em águas costeiras, deverão ser submetidas a um tratamento apropriado. As restantes deverão ser obrigatoriamente submetidas a um tratamento secundário, caso rejeitem em zona normais ou mais avançado do que o secundário, caso rejeitem em zonas sensíveis e tenham uma dimensão ≥ 10.000 e.p..

Sucintamente, o tratamento preliminar inclui a remoção dos sólidos mais grosseiros por gradagem e desarenação, o tratamento primário inclui uma decantação para remoção de sólidos de menores dimensões, o tratamento secundário implica, na maioria dos casos, a remoção de matéria orgânica e decantação das lamas formadas no tratamento biológico e o tratamento mais avançado ou terciário inclui etapas de afinação para desinfecção ou remoção de nutrientes, caso o meio recetor assim o exija, por se destinar por exemplo a zonas balneares, de captações de água para consumo humano, de produção de bivalves, entre outros.

A figura 3, ilustra graficamente a percentagem do número de ETAR públicas urbanas existentes em território continental, por nível de tratamento (APA, 2016).

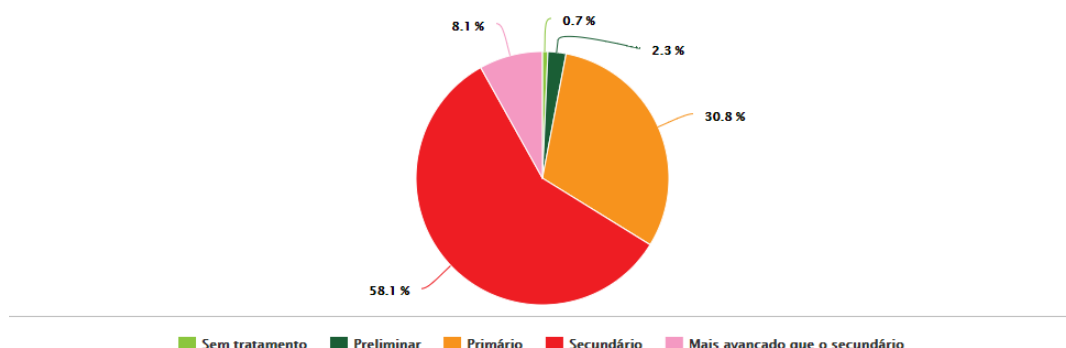


Figura 3 – Percentagem do número de ETAR, por nível de tratamento (APA,2015).

Através da análise da figura 3, verifica-se que a maioria das ETAR possui o nível de tratamento secundário, tradicionalmente mais adequado às características das águas residuais urbanas, seguindo-se o tratamento primário típico de instalações pequenas.

Relativamente à carga rejeitada sobre as massas de água, expressa em percentagem dos parâmetros CBO₅, CQO, N_{total} e P_{total}, verifica-se que a carga de CQO é a rejeitada em maior quantidade, tal como demonstra a figura 4.

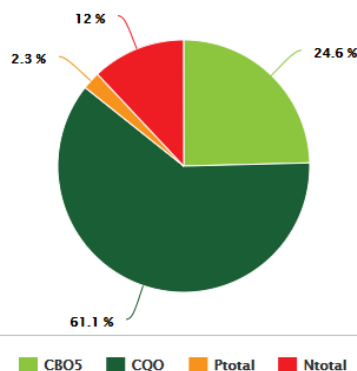


Figura 4 - Percentagem da carga rejeitada nos recursos hídricos após tratamento (APA,2015).

O efluente final, após tratamento em ETAR, deverá respeitar os requisitos definidos no Decreto-Lei n.º 152/97 de 19 de junho ou, licenças específicas de descarga, também previstas no mesmo diploma. A conformidade do efluente final e o desempenho das ETAR é avaliada pela obtenção de valores de concentração dos vários parâmetros, abaixo do limite definido para a descarga final e/ou em função da percentagem de remoção dos poluentes (cargas orgânicas e sólidos), conseguida nos diversos órgãos das ETAR. Tipicamente, as águas residuais contêm aproximadamente uma concentração entre 10 mg/l a 30 mg/l de fosfato (Corbitt, 1998).

As lamas resultantes dos processos de tratamento das ETAR deverão apresentar uma qualidade adequada e compatível com o destino a dar às mesmas (aterro sanitário, colocação no solo, uso agrícola e/ ou silvícola). As lamas produzidas em Portugal têm como destino final a aplicação em solos agrícolas, respeitando os requisitos mínimos de qualidade, definidos no Decreto-Lei n.º 446/ 91 de 22 de novembro e Portarias complementares (níveis de metais pesados abaixo dos VMA definidos na Portaria n.º 176/ 96 de 3 de outubro).

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

No presente capítulo irá descrever-se o sistema em estudo, incluindo a metodologia adotada com vista à quantificação dos fluxos principais e dos fluxos subjacentes de fósforo relativos ao nosso país.

3.1. Descrição do sistema em estudo, dos fluxos principais e dos subjacentes

A avaliação prévia realizada ao nosso país, teve por base a realização de pesquisa bibliográfica com vista à obtenção de informação útil de modo a definir os principais fluxos de utilização de fósforo, bem como os principais produtos que são produzidos e consumidos que contêm fósforo na sua constituição. Com vista à quantificação dos fluxos de fósforo do nosso país, considerou-se, sempre que disponíveis, dados estatísticos nacionais e na sua ausência, internacionais. Procedeu-se de seguida, à elaboração de um método para se quantificar os fluxos de fósforo, de modo a obter-se um conjunto de dados para identificarmos uma possível intervenção e valorização do recurso mineral em análise.

O sistema em análise abrange os seguintes processos/setores, representados na figura 7:

- Produção de Culturas (PC);
- Produção Animal (PA);
- Processamento de Alimentos (Proc.A);
- Produção não Alimentar (PnA);
- Consumo Humano (CH).

Em 2016, residiam em Portugal 10.309.573 habitantes sendo que no mesmo ano a Superfície Agrícola Utilizada (SAU) era de 3.641.691 ha de superfície agrícola utilizada (INE, 2018).

Na tabela 6, apresenta-se de forma sintetizada de todos os fluxos obtidos.

3.1.1. Descrição dos fluxos e dos dados por setor

De seguida, procede-se à descrição dos aspetos metodológicos relativos ao cálculo dos fluxos de fósforo, por setor, relativos a Portugal.

A tabela 6, apresentada anteriormente, fornece informações acerca das fontes utilizadas para a determinação dos fluxos relevantes, dos dados que foram necessários utilizar, bem como das suposições adotadas. Da estrutura do modelo apresentada, apenas foi possível determinar 18 fluxos principais ao nível do sistema em análise, e 32 fluxos subjacentes, descritos na tabela 6.

Não existem importações e exportações referentes ao processo Consumo Humano, uma vez que foi assumido que o comércio ocorre nos restantes setores. Dentro do sistema, incluiu-se os fluxos internos entre os setores, sendo que podem possuir a direção ascendente ou descendente, de acordo com a realidade que representam. Por outro lado, não existem fluxos diretos da Produção de Culturas e da Produção Animal para o Consumo Humano, porque as

culturas e os produtos animais fluem através do setor de Processamento de Alimentos. A maioria dos fluxos de fósforo foi calculada efetuando o produto entre um fluxo de massa e a respetiva concentração em fósforo. Mas, por outro lado, em alguns casos, os dados utilizados forneceram quantidades do respetivo fluxo de fósforo diretamente.

Os dados de entrada para o modelo provêm de bases de dados da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAOSTAT), e do Instituto Nacional de Estatística (INE).

Relativamente ao consumo aparente de fertilizantes fosfatados utilizaram-se dados provenientes das estatísticas agrícolas, publicadas pelo INE. Relativamente aos pesticidas que contêm P, utilizou-se o FAOSTAT (FAOSTAT, 2017). No comércio de animais, e na produção, comércio, processamento, fornecimento e perda de culturas, alimentos (INE, 2018). Os dados do INE foram também utilizados para obter estatísticas acerca da população (óbitos incluídos). Utilizou-se sempre que disponíveis, as estatísticas mais recentes à data da recolha da informação.

Nos subcapítulos seguintes, procede-se à descrição da metodologia adotada relativamente aos fluxos principais e aos fluxos subjacentes, por setor. É de salientar que na tabela 6 é possível encontrar mais detalhes acerca dos fluxos mencionados.

3.1.1.1. Setor da Produção de Culturas

No setor da PC, a importação de fertilizantes fosfatados é um fluxo de entrada baseado no consumo aparente fornecido pelo (INE, 2018), tendo sido assumido que todo o fluxo mencionado é aplicado às culturas da Produção de Culturas.

As importações e exportações de sementes foram estimadas utilizando dados da Federação Internacional de Sementes ((ISF, 2016a) ; (ISF, 2016b)). Embora com pouca representatividade, e com alguma incerteza associada, a deposição atmosférica de fósforo em solos agrícolas foi tida em consideração, uma vez que se assumiu uma taxa de deposição de 0,03 kg P/ha/ano (Tipping *et al.*, 2014).

3.1.1.2. Setor da Produção Animal

A produção de estrume e de chorume baseou-se na recolha de dados relativos ao efetivo animal (INE, 2018), tendo posteriormente estimado a produção de estrume e de chorume em termos de t de fósforo através do (Diário da República, 2018). A produção de ovos, leite e de animais que foram para abate, fluxo este destinado ao processamento de alimentos foi baseada em dados do (INE, 2018).

3.1.1.3. Setor do processamento de alimentos

A maior parte dos fluxos de produção e comércio de produtos à base de culturas, foram tidos em conta os dados fornecidos pelo (INE, 2018). Os dados fornecem informações acerca da quantidade referente aos vários destinos (consumo humano, alimentação animal, entre outros).

Os produtos alimentares, interrelacionam os processos referentes ao setor da PA, Proc.A e da PC. Ao nível do fluxo referente ao abate de animais, recorreu-se também aos dados fornecidos pelo (INE, 2018), tendo sido utilizada a quantidade de fósforo presente na carcaça dos animais abatidos.

3.1.1.4. Setor da Produção não Alimentar

Essencialmente no setor da PnA, incluiu-se o consumo de detergente para utilização doméstica, com base na estimativa *per capita* de Wind, 2007.

É de salientar que o consumo de detergente com utilização não doméstica não foi incluído, uma vez que não foram encontrados dados disponíveis. Além disso, os fluxos de alimentos para animais de estimação também não foram incluídos, devido à falta de dados, sendo que acontece o mesmo relativamente ao consumo de rações.

Também existiram dificuldades em quantificar os fluxos do setor florestal, uma vez que este setor é composto por uma cadeia de produtos complexa, dado que a madeira recolhida em bruto é transformada em vários produtos finais.

3.1.1.5. Setor do Consumo Humano

Após o consumo, os produtos fluem através do sistema de resíduos. No caso dos produtos alimentares, parte consumida sendo posteriormente excretada do corpo humano, encontrando o seu caminho para o sistema de águas residuais. A fração que não é consumida é descartada com resíduos da madeira, papel e de alimentos para o sistema de resíduos sólidos e orgânicos coletados.

Assume-se que numa Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) a taxa de recuperação de fósforo 94% (Munch & Barr, 2001). Sendo assim, estima-se que é possível recuperar em Portugal, cerca de 5.161,5 toneladas de fósforo, dado que a maioria da população está conectada com as ETAR, assumindo que cada pessoa gera 2,5 g de fósforo por ano.

Salienta-se ainda que é igualmente importante recuperar fósforo das águas residuais industriais e provenientes da produção animal.

Para simplificar, foi assumido que não há armazenamento de fósforo no corpo humano, dada a sua baixa representatividade, uma vez que a sua ingestão em seres humanos adultos é semelhante aos excrementos, e o tempo de vida humano é relativamente longo comparado com o cálculo anual. Como consequência, inclui-se a quantidade fósforo incorporada em humanos falecidos, sendo que a quantidade mencionada foi estimada multiplicando-se o número de seres humanos mortos por idade INE, e a quantidade média de fósforo no corpo humano.

A quantidade de fósforo assumida foi de 1,11% (Emsley, 1998), sendo que foi também dotado que ocorre um aumento linear na massa corporal entre 0 e 15 anos, sendo que a massa corporal é de 3,5/4 kg para recém-nascidos e 60/70 kg para pessoas com 15 anos ou mais.

Tabela 6 - Quantidade de fósforo relativa aos fluxos principais e subjacentes, referentes a Portugal (t P/ano). Descrição dos fluxos principais e dos fluxos subjacentes de fósforo do modelo, incluindo os nomes dos fluxos, síntese dos métodos utilizados de cálculo, ano de referência dos dados, fontes de dados dos fluxos de massa ou relativos ao nutriente e respetivas concentrações de P, comentários e suposições. O modelo inclui fluxos de importação (I), fluxos de exportação (E) e os fluxos de perda (P) entre os setores produção de culturas (PC), produção animal (PA), processamento de alimentos (Proc.A), Produção não Alimentar (PnA) e o consumo humano (CH).

Fluxos Principais				Fluxos Subjacentes			Cálculo			Fonte de dados		Comentários e Suposições
N.º	Sigla	Descrição	Valor (tP)	N.º	Descrição	Composição	Fórmula	Valor (tP)	Ano de referência dos dados	Fluxo	Concentração de P	
1	iPC	Importações para a Produção de Culturas	22.980	1.1	Sementes	Sementes de culturas e vegetais	Quantidade importada x concentração de P	322,2	2016	(ISF, 2016a) ; (ISF, 2016b)	(White & Veneklaas, 2012)	A concentração de fósforo assumida, nas sementes, teve em conta as seguntes equivalências: field crops ≈ wheat, vegetable crops ≈ beans and flowers ≈ rapeseed.
				1.2	Fertilizantes fosfatados	P ₂ O ₅	Consumo aparente de fertilizantes inorgânicos (P ₂ O ₅) x Teor em P	22.498,5	2017	(INE, 2018)	Calculado com base na estrutura molecular, tendo em conta a fração da massa molar (44% P).	Portugal não exporta nem importa rochas fosfatadas. Importa para a produção de culturas fertilizantes fosfatados. Assume-se que o consumo de fertilizantes é totalmente importado com a sua origem de fora do sistema. Os dados base incluem o consumo de fertilizantes inorgânicos em áreas de desporto e lazer.
				1.3	Pesticidas	Pesticidas que contêm organofosfat os	Consumo de pesticidas com organofosfat os x teor de P	54,3	2011	(FAOSTAT , 2017)	Concentração de fósforo no organofosfato foi calculada com base na estrutura molecular, tendo em conta a fração de massa molar (18% P).	Assumiu-se como organofosfato dada a sua semelhança com o glifosato mais comum que é utilizado (C ₃ H ₈ NO ₅ P); Fluxo subjacente assumido como proveniente de rochas fosfatadas com origem fora do sistema.

Fluxos Principais				Fluxos Subjacentes			Cálculo			Fonte de dados		Comentários e Suposições
N.º	Sigla	Descrição	Valor (tP)	N.º	Descrição	Composição	Fórmula	Valor (tP)	Ano de referência dos dados	Fluxo	Concentração de P	
				1.4	Deposição Atmosférica	Importação de P, através da deposição atmosférica	Superfície agrícola utilizada (ha) x taxa de deposição atmosférica de P por ha (0,03 kg P/ha/ano)	105,0	2016	(INE, 2016)	(Mahowald <i>et al.</i> , 2008) e (Tipping <i>et al.</i> , 2014)	No decorrer da pesquisa bibliográfica constatou-se que existe uma grande variação nas taxas de deposição encontradas na literatura, nomeadamente: deposição bruta 0,03-0,3 kg P/ha/ano (Tipping <i>et al.</i> , 2014), e deposição líquida com valor aproximado de 0,01 kg P/ha/ano para a maior parte da Europa (Mahowald <i>et al.</i> , 2008). Assumiu-se a média bruta das estimativas de deposição bruta e líquida (= menor valor bruto).

Fluxos Principais				Fluxos Subjacentes			Cálculo			Fonte de dados		Comentários e Suposições
N.º	Sigla	Descrição	Valor (tP)	N.º	Descrição	Composição	Fórmula	Valor (tP)	Ano de referência dos dados	Fluxo	Concentração de P	
2	iPA	Importações para a Produção Animal	7.373,8	<u>2.1</u>	Importação de alimentos processados à base de plantas	Culturas forrageiras	Consumo de matérias-primas pela indústria de alimentos compostos para animais \times concentração de P	5.234,4	2017	(INE, 2018)	(Perez <i>et al.</i> , 2004)	Presumindo-se que seja importado diretamente através da produção animal, outros alimentos compostos (por exemplo, cereais, feijão) são importados através do setor de processamento de alimentos. Em trabalhos futuros também é importante quantificar os alimentos concentrados que contêm subprodutos como por exemplo o DDGR. O DDGR é um subproduto da produção de etanol, que resta da destilação dos grãos, que ainda possui elementos solúveis, que são usados na alimentação animal. Não foi possível quantificar este subproduto devido à ausência de dados disponíveis a nível nacional bem como a sua concentração média em fósforo.
				<u>2.2</u>	Importação de alimentos de origem animal	Carne e peixe	Produtos de origem animal \times concentração de P	1.646,8	2017	(INE, 2018)	(Perez <i>et al.</i> , 2004)	-

Fluxos Principais				Fluxos Subjacentes			Cálculo			Fonte de dados		Comentários e Suposições
N.º	Sigla	Descrição	Valor (tP)	N.º	Descrição	Composição	Fórmula	Valor (tP)	Ano de referência dos dados	Fluxo	Concentração de P	
				<u>2.3</u>	Importação de animais vivos	Bovinos, suínos, ovinos, caprinos	$N.º \text{ de animais vivos importados} \times \text{peso médio de um adulto vivo} \times \text{concentração de fósforo}$	493	2017	(INE, 2018)	(Beaton et al., 1995; Sibbensen & Runge-Metzger, 1992)	Assumiu-se que os animais possuem um peso médio de um adulto vivo quando comercializados. Não foram tidos em linha de conta os caprinos, as aves e os cavalos, devido à ausência dos fatores utilizados nos cálculos relativos a estas espécies.
3	iProc. A	Importações para o processamento de alimentos	15.906	<u>3.1</u>	Importação de culturas	Cereais, batata, fruta, leguminosas	$\text{Importação de alimentos destinados ao processamento de alimentos} \times \text{concentração de P}$	15.569,4	2015/2016	(INE, 2018)	(Perez et al., 2004)	Não foram tidos em linha de conta o teor de água bem como o estado físico à colheita.
				<u>3.2</u>	Importação de animais abatidos e de produtos processados	Carne, peixe, leite, ovos	$\text{Importação de produtos com origem animal} \times \text{concentração de P}$	1,46	2016	(INE, 2018)	(Sibbensen & Runge-Metzger, 1992) ; (INSA, 2018)	-
				<u>3.3</u>	Peixe capturado	Capturas nominais	$\text{Captura de peixe} \times \text{concentração em P}$	335	2012	(INE, 2012)	(INSA, 2018)	-

Fluxos Principais				Fluxos Subjacentes			Cálculo			Fonte de dados		Comentários e Suposições
N.º	Sigla	Descrição	Valor (tP)	N.º	Descrição	Composição	Fórmula	Valor (tP)	Ano de referência dos dados	Fluxo	Concentração de P	
4	ePC	Exportação da Produção de Culturas	105	4.1	Sementes exportadas	Sementes	Quantidade de sementes exportadas x concentração de P	105,0	2016	(ISF, 2016a) ; (ISF, 2016b)	(White & Veneklaas, 2012)	A concentração de fósforo assumida, nas sementes, teve em conta as seguintes equivalências: field crops ≈ wheat, vegetable crops ≈ beans and flowers ≈ rapeseed.
5	ePA	Exportações da produção animal	420,8	5.1	Exportação de animais vivos	Bovinos, suínos, ovinos, caprinos, aves	Exportação de animais vivos x concentração de P	420,77	2017	(INE, 2018)	(Sibbesen & Runge-Metzger, 1992)	Assumiu-se que na quantificação dos animais estes possuam um peso médio vivo em adulto quando comercializados.
6	eProc.A	Exportações do processamento de alimentos	848.231,1	6.1	Exportação de culturas	Cereais, batata, fruta, leguminosas	Exportação de culturas x concentração de P	847.810,34	2015/2016	(INE, 2018)	(Perez <i>et al.</i> , 2004)	Não foram tidos em linha de conta o teor de água bem como o estado físico à colheita.
				6.2	Exportação de animais abatidos	Carne de bovino, ovino e suíno	Exportação de animais abatidos x concentração de P	420,74	2016	(INE, 2018)	(Sibbesen & Runge-Metzger, 1992 ; INSA, 2018)	-
7	pPC	Perdas da Produção de Culturas	2.701,3	7.1	Lixiviação	Perdas por Lixiviação	Superfície Agrícola Utilizada x Taxa de P lixiviado	364,17	2016	Estatísticas do Ambiente, INE, 2016	Taxa de P lixiviado - (Jordan-Meille & Dorioz, 2004):	-

Fluxos Principais				Fluxos Subjacentes			Cálculo			Fonte de dados		Comentários e Suposições
N.º	Sigla	Descrição	Valor (tP)	N.º	Descrição	Composição	Fórmula	Valor (tP)	Ano de referência dos dados	Fluxo	Concentração de P	
				<u>7.2</u>	Erosão	Perdas por Erosão	(taxa de solo erodido=Área por uso de solo x taxa média de erosão correspondente) x 0,5 kg P por t de solo erodido	2.337,13	2016	(INE, 2016)	Taxa média de erosão: (Cerdan et al., 2010); conteúdo de P por t de solo erodido: (Liu et al., 2008)	-
8	pPA	Perdas da Produção Animal	11.261 285	<u>8.1</u>	Perdas provenientes dos estábulos	Estrume e chorume não aplicados e/ou incinerados	Produção nacional de estrume e de chorume x teor em P x 0,5	11.261.284,98	2017	(INE, 2018)	CBPA, 2009	Assumiu-se os restantes 50% do estrume e chorume calculado no fluxo 18.1
9	pCH	Perdas do Consumo Humano	1.683.754,8	<u>9.1</u>	Lamas de ETAR	Lamas que sofrem operações de eliminação ou de valorização	Produção de lamas de ETAR urbanas x concentração em P	1.669.745,9	2013	MIRR	Anexo 4 do Código de Boas Práticas agrícolas, LQARS)	Pressupõe-se que todas as lamas que não são utilizadas para a agricultura acumulam-se na litosfera ou noutro compartimento ambiental, e que consequentemente, os nutrientes são perdidos. Tendo em linha de conta que aproximadamente 97% do valor apresentado tem como destino a valorização e 3 % a eliminação.

Fluxos Principais				Fluxos Subjacentes			Cálculo			Fonte de dados		Comentários e Suposições
N.º	Sigla	Descrição	Valor (tP)	N.º	Descrição	Composição	Fórmula	Valor (tP)	Ano de referência dos dados	Fluxo	Concentração de P	
				<u>9.2</u>	Efluente urbano proveniente e das ETAR	Emissões resultantes de águas residuais provenientes das ETAR urbanas e com origem Ignorada / Não especificada	Volume de águas residuais urbanas produzidas x carga em P	5.490,97	2015	INE, 2016a	(Frazão, 2015)	Provavelmente, este fluxo pode estar subestimado, uma vez que pode não existir registo de todas as emissões. Foi assumido o volume de águas residuais provenientes das ETAR urbanas e de origem Ignorada / Não especificada
				<u>9.3</u>	Humanos falecidos	Humanos falecidos	N.º de mortes humanas por idade x peso corporal por idade x concentração em P	8.517,96	2017	(Portal do Instituto Nacional de Estatística, n.d.)	(Emsley, 1998) (1.11 % P)	Foi assumido que ocorre um aumento linear na massa corporal entre 0 e 15 anos com uma massa corporal de 3,5 / 4 kg para recém-nascidos (meninos/meninas) e 60/70 kg para pessoas com 15 anos ou mais. O destino final das pessoas falecidas são os cemitérios ou as cinzas e, consequentemente, os nutrientes acumulam-se fora do sistema alimentar.

Fluxos Principais				Fluxos Subjacentes			Cálculo			Fonte de dados		Comentários e Suposições
N.º	Sigla	Descrição	Valor (tP)	N.º	Descrição	Composição	Fórmula	Valor (tP)	Ano de referência dos dados	Fluxo	Concentração de P	
10	fPCP A	Fluxos da Produção de Culturas para a Produção Animal	19.666,4	10.1	Culturas Alimentares	Cereais, oleaginosas, leguminosas	Utilização interna, para a alimentação animal, de culturas x Concentração de P	7.800,6	2017	(INE, 2018)	(Perez <i>et al.</i> ,2004)	Utilização interna de culturas destinadas à alimentação animal, assumindo que o processamento necessário ocorre no processo de processamento de alimentos destinados à produção animal. Melhoria recomendada para futuras análises é a determinação da fração que se destina efetivamente à alimentação (necessário obter informação mais detalhada do INE acerca do fluxo fornecido).
				10.2	Forragens	Milho forrageiro e aveia forrageira	Produção da cultura x concentração de P	11.865,8	2016	(INE, 2018)	(Perez <i>et al.</i> ,2004)	-
11	fPCProc.A	Fluxo da Produção de Culturas para o Processamento de Alimentos para consumo humano	35.932,13	11.1	Culturas Alimentares	Cereais, oleaginosas, leguminosas, vegetais, frutas	Utilização interna para consumo humano x concentração em P	35.932,13	2015/2016	(INE, 2018)	(Perez <i>et al.</i> ,2004)	A produção e o consumo de sementes são assumidos como um ciclo interno dentro da produção agrícola; a fração alimentar das culturas primárias faz parte do fluxo das culturas alimentares da produção agrícola para a produção animal

Fluxos Principais				Fluxos Subjacentes			Cálculo			Fonte de dados		Comentários e Suposições
N.º	Sigla	Descrição	Valor (tP)	N.º	Descrição	Composição	Fórmula	Valor (tP)	Ano de referência dos dados	Fluxo	Concentração de P	
12	fPCP nA	Fluxo da Produção de Culturas para a Produção não Alimentar	0,51	<u>12.1</u>	Culturas não alimentares	Tabaco	Produção da cultura × concentração de P	0,51	2016	(INE, 2018)	(Rideout & Gooden, 2000)	--
13	fPAPr oc.A	Fluxo da produção animal para o processamento de alimentos	6.432,01	<u>13.1</u>	Animais abatidos	Reses abatidas de: bovinos, suínos e ovinos.	N.º cabeças abatidas × peso vivo × teor em P	4.306,82	2017	(INE, 2018)	(Beaton <i>et al.</i> , 1995)	Relativamente ao peso por cabeça animal, foi assumido o peso médio na Europa, relativo ao animal adulto
				<u>13.2</u>	Leite e ovos	Leite e ovos	Produção de ovos/leite × concentração em P	2.125,2	2016	(INE, 2018)	(Sibbesen & Runge-Metzger, 1992)	-
14	fProc. ACH	Fluxo do processamento de alimentos para o consumo humano	5,56	<u>14.1</u>	Produtos alimentares baseados em produtos animais	Produtos alimentares consumidos à base de animais: carne, leite, ovos	Consumo de alimentos de origem animal × concentração de P	5,56	2016	(INE, 2018)	(Sibbesen & Runge-Metzger, 1992)	-

Fluxos Principais				Fluxos Subjacentes			Cálculo			Fonte de dados		Comentários e Suposições
N.º	Sigla	Descrição	Valor (tP)	N.º	Descrição	Composição	Fórmula	Valor (tP)	Ano de referência dos dados	Fluxo	Concentração de P	
15	fPnA CH	Fluxo da produção não alimentar para o consumo humano	81.569,3	15.1	Detergente de uso doméstico	Consumo de detergentes	Consumo de detergente por habitante x teor em P x população	81.569,34	2016	(Wind, 2007)	-	Foram tidos em conta, detergentes utilizados para utilização na lavagem da roupa e da loiça, sendo estes considerados semelhantes.

Fluxos Principais				Fluxos Subjacentes			Cálculo			Fonte de dados		Comentários e Suposições
N.º	Sigla	Descrição	Valor (tP)	N.º	Descrição	Composição	Fórmula	Valor (tP)	Ano de referência dos dados	Fluxo	Concentração de P	
16	fCHP C	Fluxo do Consumo Humano para a Produção de Culturas	3.975,1	16.1	Lamas aplicadas	Lamas aplicadas aos solos	Quantidade produzida x teor médio de P	438,64	2015	(APA, 2017)	(Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas, 1997)	Foram consideradas todas as lamas abrangidas pelo diploma lamas e não apenas as lamas de ETAR (LER 190805); b) Os cálculos dos quantitativos de valorização de lamas para as operações de gestão de resíduos (OGR) R1, R3 e R10, foram obtidos também com os dados declarados no formulário C2, pelos operadores. All communal sludge used in agriculture assumed to be applied to agricultural land and consequently nutrients are recycled.

Fluxos Principais				Fluxos Subjacentes			Cálculo			Fonte de dados		Comentários e Suposições
N.º	Sigla	Descrição	Valor (tP)	N.º	Descrição	Composição	Fórmula	Valor (tP)	Ano de referência dos dados	Fluxo	Concentração de P	
				<u>16.2</u>	Lamas ETAR urbanas - Valorização orgânica	Composto aplicado	Quantidade produzida x teor médio de P	3.536,50	2015	(APA, 2017)	(Bancessi, 2009)	-

Fluxos Principais				Fluxos Subjacentes			Cálculo			Fonte de dados		Comentários e Suposições
N.º	Sigla	Descrição	Valor (tP)	N.º	Descrição	Composição	Fórmula	Valor (tP)	Ano de referência dos dados	Fluxo	Concentração de P	
17	fProc. APC	Fluxo do processamento de alimentos para a produção de culturas	0,92	17.1	Fertilizante como subproduto do abate de animais	Peles, ossos usados como fertilizante	(Quantidade de P nos animais abatidos - quantidade de P na carne para consumo) x fração de uso de fertilizantes; com	0,92	2016	(INE, 2018)	(Beaton, <i>et al.</i> , 1995)	Fração do uso de fertilizante assumida = 0,05 e quantidade de P em animais abatidos = Fluxo 13.1. O fluxo representa a quantidade de P em subprodutos animais, uma vez que P está principalmente presente nos ossos, presume-se que os ossos são a maior parte deste fluxo de resíduos, uma vez que não existem dados nacionais disponíveis publicamente.
18	fPAP C	Fluxo da produção animal para a produção de culturas	11.261.285	18.1	Efluente pecuário	Produção de estrume e de chorume	Produção nacional de estrume e de chorume x teor em P *0,5	11.261.285	2017	(INE, 2018)	(Ministério da Agricultura do Desenvolvimento Rural e das Pescas, 1997)	50 % aplicado ao solo

Capítulo 4 - Tecnologia apropriada com vista à recuperação do fósforo

Neste capítulo, irá proceder-se à avaliação e caracterização de processos existentes a nível internacional, e irá apresentar-se possíveis soluções de recuperação do elemento que possam ser eficazes, nomeadamente, relativamente às águas residuais, incluindo sempre que possível a correspondente informação económica com vista à criação de valor.

4.1. Síntese das tecnologias implementadas, a nível internacional

Já estão implementados em diversas partes no mundo métodos de reciclagem/recuperação de fósforo (P) em águas residuais como demonstra a tabela 7, tendo estes em linha de conta que é fundamental minimizarmos a utilização de fósforo e maximizar a sua recuperação.

Tabela 7 - Resumo de projetos internacionais com a mesma temática que o apresentado, apresentando uma breve panorâmica das medidas atualmente disponíveis.

Referência Bibliográfica (Artigo; Autores, ano)	Processo utilizado		Descrição	Produto resultante (forma química de P)	% de P recuperado	Observações
Evidence of vivianite in FeSO ₄ -flocculated sludges; (Frossard, <i>et al.</i> , 1997)	Precipitação química de fósforo com sais metálicos	Precipitação Fósforo-Ferro	Libertação de catiões de ferro, de hidróxidos de ferro presentes nos subprodutos da indústria metalúrgica, que atuam como coagulantes para a remoção de fósforo. Adição de FeSO ₄ em três lamas de depuração de esgotos urbanos (duas digeridas anaerobiamente e uma ativada), criando uma substância fosfato-ferrosa não solúvel.	Fosfato de ferro (FePO ₄)	Nas lamas digeridas anaerobiamente, 60-67% do fósforo precipitou. Na lama ativada, 43% do fósforo precipitou.	-

Referência Bibliográfica (Artigo; Autores, ano)	Processo utilizado		Descrição	Produto resultante (forma química de P)	% de P recuperado	Observações
Laboratory development of permeable reactive mixtures for the removal of phosphorus from onsite wastewater disposal systems; (Baker, M.J., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 1998)	Precipitação química de fósforo com sais metálicos	Precipitação Fósforo-Alumínio	O hidróxido de Alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$ é um forte agente de adsorção de ortofosfato e de fosfato condensado. Também permite a precipitação de fosfato orgânico a pH 3,6. Utilização de colunas com sílica e calcário e ativadas com hidróxido de Alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$.	Fosfato de alumínio (AlPO_4)	99% do fósforo precipitou.	-
Development of artificial seed crystal for crystallization of calcium phosphate; (Moriyama, et al., 2001)	Precipitação Química de Fósforo com sais metálicos	Precipitação Fósforo-Cálcio	A remoção do fósforo é conseguida pela precipitação direta do fosfato de cálcio, através da utilização de calcite. A utilização adicional de cristais constituídos por silicato de cálcio hidratado permite o aumento da cristalização do fósforo.	Fosfato de cálcio (hidroxiapatite, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)	A eficiência de remoção de fósforo neste processo varia de 75% a 85%.	-

Referência Bibliográfica (Artigo; Autores, ano)	Processo utilizado		Descrição	Produto resultante (forma química de P)	% de P recuperado	Observações
Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts, (Shin & Lee, 1998)	Precipitação Química de Fósforo com sais metálicos	Magnesium–phosphorus precipitation	Esta precipitação é utilizada para auxiliar a digestão das lamas, levando à sua estabilização. A aplicação de $Mg(OH)_2$ num digestor anaeróbico leva a uma maior redução de sólidos suspensos e carência química de Oxigénio (CQO), a uma taxa de produção de biogás mais elevada e a níveis mais baixos de fosfato e amoníaco. Não obstante, altos níveis de remoção de fósforo podem ser alcançados a níveis de pH de 10,5.	Fosfato de Magnésio	A eficiência de remoção de fósforo neste processo é de 97%	-
Simultaneous removal of chemical oxygen demand (COD), phosphate, nitrate and H_2S in the synthetic sewage wastewater using porous ceramic immobilized photosynthetic bacteria; (Nagadomi <i>et al.</i> , 2000)	Remoção biológica	Bacteria	As bactérias fotossintéticas, <i>Rh. sphaeroides</i> S, <i>Rb. sphaeroides</i> NR-3 e <i>Rhodopseudomonas palustris</i> , imobilizadas em cerâmica porosa em condições aeróbicas permitem a remoção de fosfatos de águas residuais.	-	No <i>Batch Treatment</i> (BT) 77% dos fosfatos foram removidos eficazmente em 48h. Nos tratamentos semi-contínuos, esta remoção demorou um mês.	Neste caso o fosforo é consumido, não é propriamente recuperado.

Referência Bibliográfica (Artigo; Autores, ano)	Processo utilizado		Descrição	Produto resultante (forma química de P)	% de P recuperado	Observações
<p>Efficiency of ammonia and phosphorus removal from a Colombian agroindustrial wastewater by the microalgae <i>Chlorella vulgaris</i> and <i>Scenedesmus dimorphus</i> ¹</p> <p>Growth of <i>Scenedesmus</i> sp. in artificial wastewater²</p> <p>Wastewater nutrients (N and P) removal by carrageenan and alginate immobilized <i>Chlorella vulgaris</i> ³; (González, Cañizares, & Baena, 1997) ¹(Voltolina, <i>et al.</i>, 1999)²</p> <p>(Lau, Tam, & Wong, 1997) ³</p>	Remoção biológica	Microalgas	<p>Utilização de microalgas unicelulares como a <i>Chlorella vulgaris</i> e a <i>Scenedesmus dimorphus</i> em suspensão para a remoção de fosfatos. A aplicação das microalgas desta forma é severamente limitada pelas dificuldades de colheita da enorme população de microalgas desenvolvida na água após o tratamento. Estudos mais recentes incorporam as microalgas em esferas de gel de modo a conseguirem uma fácil remoção das mesmas por sedimentação. Por exemplo a <i>Chlorella vulgaris</i> pode ser imobilizada em dois géis polissacarídicos (carragenina e alginato). Este aprisionamento das microalgas em gel, apesar de levar a um crescimento mais lento do que no caso das células suspensas, torna as células metabolicamente mais ativas.</p>	-	<p><i>Chlorella vulgaris</i> e <i>Scenedesmus dimorphus</i> em suspensão removeram até 55% dos fosfatos das águas residuais de uma indústria de laticínios e de suinocultura. ¹</p> <p><i>Scenedesmus dimorphus</i> em suspensão removeu mais de 50% dos fosfatos em águas residuais. ²</p> <p><i>Chlorella vulgaris</i> imobilizada nos referidos géis provocou a redução de 99% dos fosfatos em 3 dias. ³</p>	Neste caso o fósforo fica incorporado nas microalgas, sendo que hoje em dia já ocorre a sua utilização na agricultura.

Referência Bibliográfica (Artigo; Autores, ano)	Processo utilizado		Descrição	Produto resultante (forma química de P)	% de P recuperado	Observações
The relative importance of <i>Lemna gibba</i> L., bacteria and algae for the nitrogen and phosphorus removal in duckweed-covered domestic wastewater; (Körner & Vermaat, 1998)	Remoção biológica	Zonas Húmidas Construídas	Recipientes onde são inseridas plantas, maioritariamente aquáticas, mas também com possibilidade de inserção de algumas plantas terrestres, por onde se fazem passar as águas residuais horizontalmente ou verticalmente de uma extremidade à outra, numa corrente lenta. As raízes das plantas funcionam como um filtro biológico gigante que remove matéria orgânica de todos os tipos. Ao mesmo tempo, os microrganismos que residem nas raízes submersas das águas residuais degradam outras substâncias que são posteriormente absorvidos pelas plantas. Normalmente, as áreas húmidas não são projetadas para remover nutrientes como o fósforo. No entanto fazem-no indiretamente, porque as plantas o absorvem.	-	O complexo de tapete flutuante biológico (plantas e micróbios) é responsável pela remoção de até 75% dos nutrientes nas águas residuais. A macrófita contribuiu com até 52% de remoção de fósforo pelo próprio crescimento.	-

Referência Bibliográfica (Artigo; Autores, ano)	Processo utilizado		Descrição	Produto resultante (forma química de P)	% de P recuperado	Observações
The biomass fractions of heterotrophs and phosphate-accumulating organisms in a nitrogen and phosphorus removal system ¹ Low sludge carbohydrate content: a prerequisite for enhanced biological phosphate removal ² ; (Chuang & Ouyang, 2000) ¹ e (Liu, 1997) ²	Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR)	É um tratamento de águas residuais que visa aumentar a capacidade de armazenamento de fósforo, como polifosfato, nas células da biomassa microbiana. Este ciclo metabólico é induzido nos microrganismos, alternando as condições de incubação das águas residuais entre a incubação anaeróbia rica em carbono e a incubação aeróbia pobre em carbono. Durante a fase anaeróbia, os microrganismos esgotam a matéria orgânica e as fontes de carbono das águas residuais, acumulam bio polímeros de armazenamento (principalmente polifosfato) e libertam ortofosfato solúvel.	-	A eficiência neste sistema foi de 100% (fósforo total). ¹ No entanto, a eficiência da remoção de fósforo diminui com o aumento do teor de hidratos de carbono nas lamas. ²	The biomass fractions of heterotrophs and phosphate-accumulating organisms in a nitrogen and phosphorus removal system ¹ Low sludge carbohydrate content: a prerequisite for enhanced biological phosphate removal ² ; (Chuang & Ouyang, 2000) ¹ e (Liu, 1997) ²	Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR).

Ainda considerando a tabela 7, muitas das técnicas de remoção de fósforo de águas residuais têm sido estudadas e aperfeiçoadas, pelo que existem várias tecnologias registadas, algumas delas já estabelecidas, outras que ainda se encontram sob desenvolvimento. Como exemplo têm-se STRUVIA®, REPHOS® e PHOSPAQ®, que permitem a recuperação do fósforo sob a forma de MAP (*Magnesium Ammonium Phosphate*) do sobrenadante do digestor (Egle, Rechberger, Krampe, & Zessner, 2016), e TetraPhos® e AshDec® que permite a recuperação do fósforo das cinzas das lamas provenientes das estações de tratamento de águas residuais (Ye *et al.*, 2017).

Um ponto muito importante a ter em conta é o custo associado a cada um dos processos acima referidos. A maioria da bibliografia existente e consultada aquando da realização da presente dissertação nem sempre apresenta valores concretos, contudo sabe-se que têm sido efetuados esforços significativos para que se consigam integrar os diversos processos de recuperação/remoção de fósforo, requerendo baixos consumo energético, em *layouts* de estações de tratamento de águas residuais, de modo a garantir um tratamento sustentável (Bashar *et al.*, 2018).

O estudo “*Cost and Affordability of Phosphorus Removal at Small Wastewater Treatment Plants*” realizado em seis Estações de Tratamento de Águas Residuais no Texas, Estados Unidos da América, refere valores médios na ordem de 349.767,02 €. ano⁻¹ relativamente Custos de Capital, e de 127.967,76 €. ano⁻¹ relativamente a custos de operação e manutenção (custo total de 477.734,78 €.ano⁻¹), no caso da remoção de fósforo através da precipitação com alumínio. Com os dados deste estudo é ainda possível observar uma relação inversamente proporcional entre os custos unitários de controlo de fósforo através do método referido e a capacidade da ETAR (Keplinger *et al.*, 2004).

Existe também um estudo feito para a *Ohio Environmental Protection Agency* que faz a comparação entre os custos associados à remoção de fósforo através de tratamento químico com alumínio, através de *Enhanced Biological Phosphorus Removal* (EBPR), e através de uma combinação entre EBPR e o referido tratamento químico com alumínio. Os custos estimados para a realização deste estudo podem ser observados na tabela 8 (Tetra Tech, 2013).

Tabela 8 – Custos associados às diversas tecnologias de remoção de fósforo (Tetra Tech, 2013).

Custos de Capital (€/L.dia)						
Quantidade de afluente	Químico		EBPR		EBPR + Químico	
	3,8-15,1 Milhões L.dia ⁻¹	18,9-37,9 Milhões L.dia ⁻¹	3,8-15,1 Milhões L.dia ⁻¹	18,9- 37,9 Milhões L.dia ⁻¹	3,8-15,1 Milhões L.dia ⁻¹	18,9- 37,9 Milhões L.dia ⁻¹
P _{total} 3-5mg.L ⁻¹	0,14	0,08	0,60	0,44	0,68	0,44
Custos de Operação e manutenção (€/L)						
Quantidade de afluente	Químico		EBPR		EBPR + Químico	
	3,8-15,1 Milhões L.dia ⁻¹	18,9-37,9 Milhões L.dia ⁻¹	3,8-15,1 Milhões L.dia ⁻¹	18,9- 37,9 Milhões L.dia ⁻¹	3,8-15,1 Milhões L.dia ⁻¹	18,9- 37,9 Milhões L.dia ⁻¹
P _{total} 3-5mg.L ⁻¹	55,02	46,25	89,60	80,59	148,38	123,18

Custos de Ciclo de Vida (€/L)						
Quantidade de afluente	Químico		EBPR		EBPR + Químico	
	3,8-15,1 Milhões L.dia ⁻¹	18,9-37,9 Milhões L.dia ⁻¹	3,8-15,1 Milhões L.dia ⁻¹	18,9- 37,9 Milhões L.dia ⁻¹	3,8-15,1 Milhões L.dia ⁻¹	18,9- 37,9 Milhões L.dia ⁻¹
P _{total} 3-5mg.L ⁻¹	85,43	60,36	195,66	180,04	310,74	187,78

Para terminar, e considerando um estudo da *Minnesota Pollution Control Agency*, em 2006, o Custo de Capital de instalação ou de adaptação do equipamento pré-existente para EBPR é geralmente considerado maior do que os custos associados à remoção química de fósforo. Note-se que este tipo de custos incluem a instalação de tanques ou o reacondicionamento de tanques existentes com defletores, caso haja excesso de capacidade disponível, bem como a instalação de equipamentos de mistura e reciclagem de bombeamento. O equipamento de manuseamento de ar tem de ser capaz de regular o fluxo para zonas de tratamento individuais, portanto os ventiladores existentes podem ainda precisar ser atualizados ou modificados (Minnesota Pollution Control Agency, 2009).

Por outro lado, se considerarmos os Custos de Operação e Manutenção, os sistemas de EBPR tornam-se mais rentáveis, comparativamente com os sistemas químicos de remoção de fósforo (Minnesota Pollution Control Agency, 2009). Pois na remoção química existe, obviamente, o acréscimo dos custos associados aos produtos químicos utilizados, mas também ocorre o aumento de produção de lamas e, portanto, dos custos associados ao seu manuseamento (Bashar et al., 2018). Contudo, como dissertado no presente trabalho, existem formas de tornar estes processos químicos mais sustentáveis, nomeadamente através da rentabilização das referidas lamas e de outros subprodutos formados.

Através dos resultados obtidos, e da comparação com os requisitos de cada processo apresentados na tabela 7, será descrito de seguida o processo de recuperação sob a forma de estruvite.

4.2. Recuperação de fósforo sob a forma de estruvite

As exigências legais relativamente ao fósforo nas descargas de águas residuais são cada vez mais restritivas. A escassez das reservas mundiais de rochas fosfatadas e a diminuição da sua qualidade, associadas às dificuldades de uma conveniente eliminação das lamas de ETAR, da adequada aplicação de efluentes pecuários ao solo e à necessidade de reduzir os custos de reagentes e de manutenção nas ETAR, têm contribuído para incrementar o estudo da recuperação de fósforo das águas residuais e unidades de aquacultura, dos chorumes, dos resíduos de culturas e resíduos alimentares, dos lixiviados de aterros e ainda das cinzas de lamas incineradas.

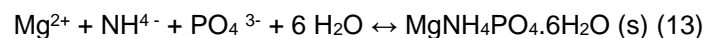
Destes resíduos, as correntes líquidas resultantes do espessamento e desidratação de lamas digeridas no tratamento de águas residuais, de cinzas da incineração de lamas e os chorumes (que representam até cerca de 15% e 40% do fósforo extraído de rochas fosfatadas,

respetivamente – tabela 7) são os fluxos de fósforo que apresentam atualmente maior potencial para se promover a recuperação de fósforo sob a forma de estruvite (Rittmann *et al.*, 2011).

Na Europa, o reconhecimento de que o fósforo é um recurso crítico desde 2014 (as importações de rochas fosfatadas na UE são de cerca de 92%) e as pressões no sentido da redução da eutrofização têm conduzido à necessidade de recuperação deste nutriente. A nível europeu, entre 42% e 50% das lamas produzidas nos sistemas de tratamento de águas residuais não são valorizadas no solo, estudos indicam que o fósforo aqui perdido poderia ser recuperado e diminuir as importações em valores estimados de 200 milhões de euros (Water, Wastewater, Plants, & Challenge, 2014); (Challenge, 2014); (*New solutions for sustainable production of raw materials*, 2014).

4.2.1. Características da estruvite

A estruvite é uma substância cristalina formada por magnésio, ião amónia e ortofosfatos em concentrações equimolares ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) que se forma em condições favoráveis de sobressaturação, quando as concentrações dos iões em solução excedem níveis que promovam a formação de cristais. De acordo com a sua composição estrutural, a estruvite contém 12,6% de fósforo (28,9% P_2O_5) que pode ser usado como fertilizante e é também uma fonte efetiva de azoto (5,7%) e de magnésio (9,9% ou cerca de 16,4% MgO). A sua formação pode ser traduzida pela equação química (13) (Doyle *et al.*, 2002).



O produto de solubilidade absoluto da estruvite pode ser calculado pelas expressões 14 e 15 (Doyle *et al.*, 2002).

$$K_{so} = (\text{Mg}^{2+})_{eq} \cdot (\text{NH}_4^+)_{eq} \cdot (\text{PO}_4^{3-})_{eq} \quad \text{ou ainda} \quad (14)$$

$$K_{so} = \gamma_{\text{Mg}} \gamma_{\text{NH}_4} \gamma_{\text{PO}_4} \alpha_{\text{Mg}} \alpha_{\text{NH}_4} \alpha_{\text{PO}_4} C_{T, \text{Mg}} C_{T, \text{NH}_4} C_{T, \text{PO}_4} \quad (15)$$

onde:

K_{so} - Produto de solubilidade absoluto (adimensional)

(i) - Atividade iónica do componente i no equilíbrio

γ_i - Coeficiente de atividade iónica do componente i (adimensional)

α_i - Fração molar reativa do componente i (adimensional)

$C_{T,i}$ - Concentração molar total do componente i no equilíbrio (M) K_{ps} – Produto de solubilidade condicional = $\alpha_i \cdot C_{Ti}$

A estruvite é pouco solúvel em meio neutro, mas muito solúvel em meio ácido e praticamente insolúvel em alcalino (pH aproximadamente 10). Os valores da solubilidade a 25°C são respetivamente, 0,018g 100mL⁻¹ em água, 0,033g 100mL⁻¹ em HCl-0,001N e 0,178g 100mL⁻¹ em HCl-0,01N. Os seus cristais possuem uma densidade de 1,7, não sendo normalmente levados pela água da chuva, pelo que são recomendados como fertilizante em solos alagados (Aidar, 2012; Rahman *et al.*, 2014).

A estruvite na forma cristalina pura, precipitada a partir de soluções em água ultrapura ou da torneira, numa gama de pH de 7,0-8,5, apresenta-se normalmente na forma de cristais brancos simples, ortorrômbicos (em forma de agulha ou de bastonete), e agregados nos cantos ou nas arestas dos cristais (Nieminen, 2010; Aidar, 2012; Matynia *et al.*, 2013; Rahman *et al.*, 2014; Sinha *et al.*, 2014; Ye *et al.*, 2014). Em ambas as soluções, quando o pH é superior a 9 forma-se um pó, mas sem formação de cristais. Em água da torneira que possua muito cálcio e magnésio, para valores mais elevados de pH, aparecem cristais amarelo/acastanhados, por existirem outros sais precipitados (Aidar, 2012; Matynia *et al.*, 2013; Rahman *et al.*, 2014).

O tamanho dos cristais de estruvite varia desde 15µm a 3,5mm de comprimento, dependendo das condições de precipitação, como o pH, a concentração de fósforo e o tempo de retenção das partículas no reator (Rahman *et al.*, 2014).

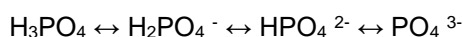
O fósforo pode ser precipitado sob outras formas: mono-hidrogenofosfatos de cálcico ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e CaHPO_4 amorfo), fosfato de cálcio trihidratado ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), hidroxiapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), ou sob a forma de estruvite-K ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (Güngör & Karthikeyan, 2008; Marti *et al.*, 2010) e ainda $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, MgHPO_4 , $\text{Mg}_2\text{PO}_4\text{OH}$ (Su *et al.*, 2014), dependendo da concentração dos reagentes presentes e das condições de precipitação. Em efluentes complexos podem também precipitar outros sais como CaCO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Zn}(\text{PO}_4)_2$ (Aidar, 2012). No entanto, a sua recuperação a partir da maior parte das águas residuais tem sido estudada no sentido de otimizar as condições de recuperação de fósforo sob a forma de estruvite.

4.2.2. Fatores que influenciam a precipitação de estruvite

A precipitação de estruvite e o crescimento dos cristais são influenciados por vários fatores, como o pH, a concentração de fósforo, a razão molar Mg:P, a influência da concentração de cálcio, as condições de mistura, a adição de materiais para incrementar a cristalização e o tempo de retenção dos cristais e tempo de retenção hidráulico, que serão analisados nos pontos abaixo.

4.2.2.1. pH

O controlo do pH é de grande importância no processo de precipitação e de crescimento dos cristais, pois influencia o equilíbrio químico de alguns ácidos fracos intervenientes e também a disponibilidade de iões no meio, determinando, consequentemente, o valor do produto de solubilidade absoluto (K_{so}). Por outro lado, a cinética de nucleação e de crescimento dos cristais depende do grau de sobressaturação (Q/K_{ps}) da fase líquida, do pH, da temperatura e da força iónica. O pH influencia, por exemplo, a predominância de fósforo sob uma das seguintes formas (Aidar, 2012; Su *et al.*, 2014; Stemann *et al.*, 2014):



O aumento do pH de um efluente promove a formação de PO_4^{3-} , favorecendo as condições de sobressaturação e proporcionando a precipitação e cristalização dos compostos de fósforo (Su

et al., 2014). Para perceber a influência do pH na formação da estruvite, deve-se avaliar a fração molar das espécies intervenientes na fase líquida (figura 5) ou de forma mais simples observar a variação do produto de solubilidade com o valor do pH (figura 6) (Aidar, 2012).

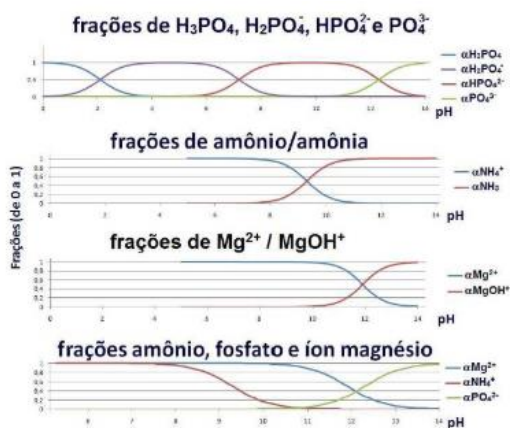


Figura 5 - Frações molares dos reagentes que intervêm na formação da estruvite (Aidar, 2012).



Figura 6 - Variação da constante do produto de solubilidade da estruvite, em função do pH (Aidar, 2012).

Observa-se na figura 6 que o aumento do pH promove uma diminuição da solubilidade da estruvite, até pH=10. A partir de pH=11, a solubilidade passa a aumentar, por ser possível a formação de outras espécies como MgOH^+ . Assim, o aumento do pH promove a formação crescente de estruvite, até pH com valores entre 8,0 e 10,7, permitindo uma remoção de fósforo que varia entre 30% e 90%, para concentrações iniciais que variaram de 48 a 92 mgP.L^{-1} (Aidar, 2012).

4.2.2.2. Concentração de fósforo

A precipitação da estruvite ocorre rapidamente quando a concentração de ortofosfatos atinge 100-200 mg.L^{-1} e tanto mais quanto maior for a quantidade do íon amónia presente (Martí *et al.*, 2010; Rittmann *et al.*, 2011; Barros *et al.*, 2012). Por outro lado, concentrações superiores a 50 mgP.L^{-1} são favoráveis à precipitação de estruvite, permitindo uma remoção de fósforo superior a 80%, desde que estejam disponíveis concentrações de NH_4^+ e K^+ suficientes (Aidar, 2012; Stemann *et al.*, 2014).

Por este motivo, e uma vez que cerca de 90% do fósforo que chega às ETAR urbanas é transferido para as lamas, a recuperação de estruvite da linha de lamas apresenta maiores potencialidades do que a partir do efluente, pelo que os processos até agora implementados

exploram essa possibilidade (Stemann *et al.*, 2014). Podem encontrar-se concentrações elevadas de fósforo (variando entre 46,5 e 300 mgP.L⁻¹) no sobrenadante resultante da desidratação das lamas de sistemas EBPR, sujeitas a digestão anaeróbia (Martí *et al.*, 2010; Stemann *et al.*, 2014).

Também se encontram concentrações elevadas deste nutriente nos digeridos de chorumes e chorumes de suínos (145±36 mgPT.L⁻¹; 72±36 mgPPO₄.L⁻¹; até 380-2400 mgPT.L⁻¹) (Suzuki *et al.*, 2007; Rittmann *et al.*, 2011) ou na urina (145-232 mgP.L⁻¹; 6250-6810 mgN-NH₄⁺.L⁻¹; Ca e Mg, respetivamente 12,6 mg.L⁻¹ e 5,2 mg.L⁻¹) (Liu *et al.*, 2014) e em algumas águas residuais industriais como as resultantes da indústria de semicondutores e da optoelectrónica (com valores médios entre 63 e 297 mgP.L⁻¹ e máximos de 220 a 1505 mgP.L⁻¹) (Su *et al.*, 2014) e da indústria de fertilizantes minerais (aproximadamente, 4.450 mgP.kg⁻¹ de efluente) (Matynia *et al.*, 2013).

4.2.2.3. Razão molar Mg:P

Para a recuperação da estruvite é normalmente necessário adicionar magnésio para que a sua concentração corresponda pelo menos à estequiometria da reação. As fontes de magnésio normalmente utilizadas são MgCl₂, MgSO₄ ou Mg(OH)₂, sendo que Rahmann *et al.* (2014) refere o MgCl₂ como a melhor opção.

Na recuperação de fósforo de efluentes da indústria de fertilizantes minerais (0,445% (m/m) de P; pH<4), utilizando um cristalizador tipo DTM, em contínuo e com recirculação interna (V=1,2 dm³; TRH=2h; ajuste a pH=9), verificou-se que um excesso de 20% de magnésio relativamente à relação estequiométrica dos reagentes, aumentou cerca de 2-3 vezes a remoção de fósforo da solução (para valores de 96-98,8%), acompanhado de um ligeiro aumento do tamanho dos cristais (Matynia *et al.*, 2013).

Rittmann *et al.* (2011), menciona dois valores de pH e duas relações molares para precipitação da estruvite em meios sintéticos:

- pH=8,5 e uma mistura equimolar de iões fosfato, magnésio e amónio, como um rendimento de 29% de estruvite;
- pH=9,8 e uma proporção molar de P:Mg:N de 1:2,2:2,9, como um rendimento de 98% de estruvite.

Em termos de remoção/recuperação de fósforo em fluxos de ETAR e de efluentes industriais à escala real, são referidos valores de razões molares Mg:P que variaram entre 1 e 2,8 (Aidar, 2012).

Por outro lado, a avaliação da razão molar N:P não é relevante na precipitação de estruvite em águas residuais domésticas e chorumes, pois a concentração de azoto amoniacal é suficiente para a reação de cristalização (Suzuki *et al.*, 2007; Harris *et al.*, 2007; Aidar, 2012). Na fase líquida de lamas de sistemas EBPR sujeitas a uma digestão anaeróbia, onde se registaram valores de NH₄⁺ numa gama entre 355 e 800 mgN.L⁻¹, caso exista Mg²⁺ suficiente (que pode

ser de 3 e 104 mg.L⁻¹, quando existem águas duras) a estruvite pode precipitar espontaneamente, para pH>8 (Martí *et al.*, 2010; Stemann *et al.*, 2014).

4.2.2.4. Influência da concentração de cálcio

O cálcio em concentrações elevadas comporta-se como inibidor da formação da estruvite. A formação de estruvite apenas ocorre quando as razões molares Ca:Mg são inferiores a 0,25 e para razões molares Ca:P inferiores a 0,5, numa gama de pH entre 7,9 e 9,5 (Aidar, 2012). Isto acontece porque os iões Ca²⁺ presentes nas águas residuais podem preferencialmente reagir com o PO₄³⁻ para produzir mono-hidrogenofosfatos de cálcico (CaHPO₄.2H₂O e CaHPO₄ amorfo), fosfato de cálcio trihidratado (Ca₃ (PO₄)₂.3H₂O) e hidroxiapatite (Ca₁₀ (PO₄)₆ (HO)₂) (Rahmann *et al.*, 2014).

De facto, segundo o estudo de Martí *et al.* (2010), em ensaios para tratar correntes líquidas resultantes do espessamento de lamas resultantes de um processamento de lamas de um sistema EBPR com digestão anaeróbia, realizados num reator de leiteo fluidizado à escala laboratorial, com ajuste de pH para valores entre 6,1-8,7 e adição de MgCl₂.6H₂O (de modo a obter razão Mg:P próxima de 1), observaram-se eficiências de recuperação de fósforo entre 70% e 85%. A precipitação de fósforo sob a forma de estruvite variou entre 37,0% e 98,7%, correspondendo os valores mais baixos a razões Ca:P mais elevadas (a que correspondeu também uma maior razão Ca:Mg).

Ainda considerando o mesmo estudo, e nos casos em que a concentração de cálcio era elevada (entre 41 e 139 mg.L⁻¹), este elemento precipitou sob a forma de calcite (CaCO₃) e de fosfato de cálcio amorfo (CaHPO₄). Deste modo, o valor mais elevado da quantidade de fósforo recuperado foi de 8,4 gP.kg⁻¹ de lamas tratadas, mas apenas 37% deste fósforo foi recuperado sob a forma de estruvite. Por sua vez, o valor máximo de estruvite obtido foi de 3,9 gP.kg⁻¹ de lamas tratadas, para concentrações de cálcio menores (Ca:P=0,36±0,02 (Ca:Mg=0,38±0,01) (Martí *et al.*, 2010).

Geralmente, nos chorumes existem concentrações elevadas de cálcio e, por isso estes resíduos não são os mais adequados para procedermos à recuperação de fósforo na forma de estruvite. Por exemplo, nos chorumes de suínos a razão Ca:Mg pode variar entre 0,42 e 1,76 (Ca:P=0,78-1,36), correspondendo os valores mais baixos a efluentes após a digestão anaeróbia (Suzuki *et al.*, 2007; Perera *et al.*, 2009). Assim, num chorume de suínos, apenas sujeito a crivagem (relação molar P:Mg:N na fração solúvel de cerca de 1:0,83:16,4; Ca:Mg=1,06; Ca:P =0,86), tratado num reator de demonstração em regime contínuo e com a adição de 4,1 L.d⁻¹ de uma solução de MgCl₂-30%, foi conseguida uma eficiência de remoção de fósforo de 78% e obtida uma produção de estruvite de 77 g.m⁻³ de efluente tratado, com um grau de pureza de 95% (Suzuki *et al.*, 2007).

4.2.2.5. Condições de mistura

A energia associada ao processo de mistura provoca a disrupção dos gradientes de concentração nas camadas que se encontram próximas da superfície dos cristais, o que provoca o aumento da formação dos cristais e o seu crescimento (Ohlinger *et al.*, 2000). De facto, Liu *et al.*, (2013) refere que, em ensaios realizados com urina, a eficiência de remoção de fósforo aumentou quando a velocidade de mistura passa de 80 para 160 rpm, no entanto aquando do aumento desta velocidade para 240 rpm nenhuma alteração foi observada.

4.2.2.6. Adição de materiais para incrementar a cristalização

Relativamente à adição de materiais de nucleação para o incremento da cristalização (*seed materials*) as opiniões divergem. Alguns autores referem que esta adição não aumenta de forma significativa a recuperação de fósforo de águas residuais, enquanto outros indicam que a sua adição acelera o processo de cristalização e permite otimizar o tamanho dos cristais, fornecendo superfícies onde o precipitado se vai sucessivamente formando.

Os materiais utilizados são geralmente subprodutos como areia, argilas, antracite, lamas, cinza, poeiras de fornos de cimento e outros resíduos, no entanto também os fluxos que resultam da precipitação de estruvite contendo cristais de menores dimensões podem ser recirculados para os reatores (recirculação interna), permitindo deste modo aumentar a pureza do produto e o tamanho dos cristais (Rittmann *et al.*, 2011; Su *et al.*, 2014).

Para além dos materiais de nucleação, podem utilizar-se suportes de cristalização, normalmente redes de aço rugoso, onde se acumulam os cristais de estruvite. Estes dispositivos permitem a menor contaminação da estruvite, nomeadamente com Cu^{2+} e Zn^{2+} , como pode acontecer na recuperação de P a partir de chorumes (Perera *et al.*, 2009).

4.2.2.7. Tempo de retenção dos cristais e tempo de retenção hidráulico

O tempo de retenção dos cristais é um parâmetro importante na operação e dimensionamento de reatores de leito fluidizado com recirculação, pois é afetado pela hidrodinâmica do reator. Este parâmetro é calculado pelo quociente entre o volume dos cristais no reator e a quantidade removida por dia (Aidar, 2012).

Em ensaios de recuperação de estruvite em efluente sintético (pH-9,5 e 10; concentrações de P de 100 e 200 gP.L⁻¹ (3,2 e 6,5 mM) semelhantes a alguns dos sobrenadantes de lamas de EBPR e chorumes ou em urina, realizados em *batch* à escala laboratorial observou-se que a precipitação é um processo rápido que ocorre de entre 5 a 15 minutos (Aidar, 2012; Barros, *et al.*, 2012; Liu *et al.*, 2014).

No entanto, em ensaios em regime contínuo, os resultados apontam valores de tempo de retenção hidráulico mais elevados:

- Liu *et al.*, (2014) demonstra eficiências de remoção de P entre 96,3% e 97,1% e recuperação de P entre 89,5% e 93,0% para tempos de retenção de 1h e 2h,

respetivamente em ensaios com urina num reator com a configuração de leito fluidizado de fluxo descendente;

- Estudos relativos à recuperação de fósforo de efluentes da indústria de fertilizantes minerais (aproximadamente, 4450 mgP.kg^{-1} de efluente; $\text{pH}=3,8$), utilizando reatores de leito fluidizado, com recirculação e com tempos de retenção de 15 minutos, 1h e 2 h, para o mesmo valor de $\text{pH}=9$ e relação P:Mg:N de 1:1:1, demonstram um acréscimo do tamanho médio dos cristais (de $19,2$ para $28,8 \text{ }\mu\text{m}$) e da homogeneização do tamanho dos mesmos com o aumento do tempo de retenção (Matynia *et al.*, 2013).

Por último, considerando as tecnologias utilizadas para a precipitação de estruvite de lamas digeridas aplicadas à escala real:

- O AirPrex® tem um tempo de retenção hidráulico de 8 h (Nieminen, 2010);
- O NuReSys, devido à sua separação de operações (remoção de CO_2 por arejamento e cristalização) permite um melhor controlo do processo, pelo que tem um tempo de retenção de 1h a 2h (Dewaele, 2015);
- O PHOSNIX, da Unitika Lda, Japão, consegue uma remoção de P de 94%, não sendo influenciado pelo tempo retenção hidráulico na gama de 1h a 8 h (Munch & Barr, 2001).

4.2.3. Tecnologias utilizadas à escala real

Neste ponto apresentam-se os reatores que estão neste momento a ser utilizados à escala real, que podem ser observados na tabela 9.

Tabela 9 – Descrição de reatores que estão neste momento a ser utilizados, na respetiva tecnologia, à escala real.

Tecnologia	Descrição	País	Remoção de fósforo
PHOSNIX, da Unitika Lda	Reator de leito fluidizado arejado, com uma zona de reação e outra de sedimentação, utilizando $Mg(OH)_2$ ($Mg:P=1:1$) e NaOH para ajustar o pH entre 8,1 e 8,8. Produz grânulos de estruvite com dimensão de 0,5-1,0 mm, seletivamente separados e com recirculação interna dos mais finos (tempo retenção dos cristais de 10 dias) (Ueno & Fujii, 2001)	Japão	80-90% (Ueno & Fujii, 2001)
		Austrália	94% (Münch & Barr, 2001)
STRUVIATM, da Veolia Water SKS	Reactor CSTR de mistura rápida, com um decantador de lamelas no topo, instalado após a unidade de centrifugação/filtração de lamas digeridas de um sistema EBPR, por adição de $MgCl_2/Mg$ via água do mar e NaOH para controlo de pH entre 8,1-8,9. A estruvite é recolhida no fundo na forma de um pó que pode ser seco a 40-50°C, antes do armazenamento e venda sob a forma de <i>pellets</i> (Stemann <i>et al.</i> , 2014).	Japão	11%(Stemann <i>et al.</i> , 2014)
Pearl®- Ostara, Nutrient Recovery Technologies, Inc.	Reator de leito fluidizado com recirculação interna para a recuperação de estruvite a partir de correntes líquidas do espessamento/centrifugação de lama digeridas de ETAR ($135-900 \text{ mgP-PO}_4^{3-} \cdot \text{L}^{-1}$; $550 \text{ mgN-NH}_4^+ \cdot \text{L}^{-1}$) (http://www.ostara.com/technology/struvite-recovery).	Canadá	85% (http://www.ostara.com/technology/struvite-recovery).
		EUA	

Tecnologia	Descrição	País	Remoção de fósforo
AirPrex®, da Water Works Berlim (BWB),	Reator de fluxo de ar ascendente aberto no topo, com arejamento de bolha fina, que assegura um aumento do pH para valores de 7,8 por remoção do CO ₂ presente no efluente, sendo apenas adicionado MgCl ₂ -32% (razão molar Mg:P=4,7). A extração de estruvite neste processo é efetuada a partir de lamas digeridas (sem filtração ou sedimentação) que saem de 4 digestores (mesofílicos), com uma produção diária de 1500 kg de estruvite (ESSP N°100, 2014; ESPP N° 101, 2014; Stemann et al., 2014; http://p-rex.eu/uploads/media/PREX_Factsheet_AIRPREX.pdf , CEEP N° 87, 2012)	Alemanha	7% (http://p-rex.eu/uploads/media/PREX_Factsheet_AIRPREX.pdf ; ESPP N° 101, 2014)
PhospaqTM, da PAQUES	Reator arejado, equipado com separadores que retêm a estruvite no fundo. O sistema usa apenas a adição de MgO, funciona a pH de 8,0-8,5 e tem a vantagem de o arejamento promover um aumento de pH, adequado à formação de estruvite (Remy <i>et al.</i> , 2013; Driessen, s. d.; Haarhuis, s. d.)	Holanda	82% (Remy, 2013; Driessen, s. d.; Haarhuis, s. d.)

Salienta-se que, a nível europeu, a recuperação de fosfatos secundários é atualmente efetuada em países como a Alemanha (dois sistemas AirPrex® e um sistema NuReSys), Holanda (um sistema NuReSys e dois sistemas do tipo Crystalactor), Bélgica (seis sistemas NuReSys), UK (uma unidade Pearl®-Ostara) e em Espanha (1 unidade Pearl®-Ostara) (Tabela II-Anexo I) e existem 5 companhias de fertilizantes interessadas em usar fosfatos recuperados com base em correntes líquidas de águas residuais urbanas e industriais e de cinzas de incineração de lamas (Muskolus, 2014; Dewaele, 2015; ESPP N.º 117, 2015).

4.2.4. Vantagens da recuperação de estruvite

De seguida apresentam-se, sumariamente as vantagens de recuperação fósforo sob a forma de estruvite:

- Utilização como fertilizante. A estruvite é um fertilizante estável, fácil de transportar e de libertação lenta (5:28:0+10%Mg) durante 6 a 9 meses, conduzindo a aplicações menos frequentes, acompanhando o ciclo de crescimento de muitas plantas e diminuindo por isso os custos de aplicação (ESPP N.º 99, 2013; ESSP N.º 101, 2014; Sustainia100, 2015).
- Recuperação do fósforo das águas residuais produzidas. Poderá promover globalmente, uma redução de cerca de 1,6% de P extraído de rochas fosfatadas e triplicar o fornecimento de P mineral na Europa;
- Atingir mais facilmente os valores, cada vez mais restritivos, das concentrações de nutrientes nas descargas de águas residuais e os limites para a aplicação de lamas ao solo (condicionada pela aplicação de fósforo);
- Tornar os sistemas de tratamento de águas residuais mais consistentes, aumentando a sua capacidade de tratamento, reduzindo os custos de produtos químicos, o volume de lamas produzido e os custos associados à sua disposição final;
- Algumas das tecnologias utilizadas, como o processo Pearl®, não necessitam de arejadores e equipamentos mecânicos dispendiosos (requerem apenas bombas doseadoras e de recirculação), diminuindo assim os custos de capital e de operação (Shu *et al.*, 2006; Hao *et al.*, 2013; Stemann *et al.*, 2014; ESPP N.º 100, 2014; Muskolus, 2014; ESPP N.º 117, 2015; <http://www.ostara.com>).

O processo de recuperação de fósforo sob a forma de estruvite de diferentes águas residuais poderá ainda não ser generalizado face às reservas atuais de rochas fosfatadas, mas considerando as vantagens apontadas, a sua implantação perspectiva-se cada vez maior.

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Na presente dissertação, procedeu-se ao estudo do balanço de fósforo em Portugal, através da análise e quantificação dos seus fluxos, sendo ambicionado que o trabalho apresentado seja desenvolvido e aprofundado por investigadores nacionais tendo por base os desafios que a sustentabilidade acarreta, essencialmente devido à dependência que possuímos deste recurso, a longo prazo.

Possuindo como base a quantificação dos fluxos apresentados na tabela 6, a figura 7, apresentada de seguida, ilustra que o limite geográfico da análise realizada é o nosso país, sendo que o ano a que se referem os dados foi o que permitiu obter dados mais recentes, relativos ao fluxo a quantificar.

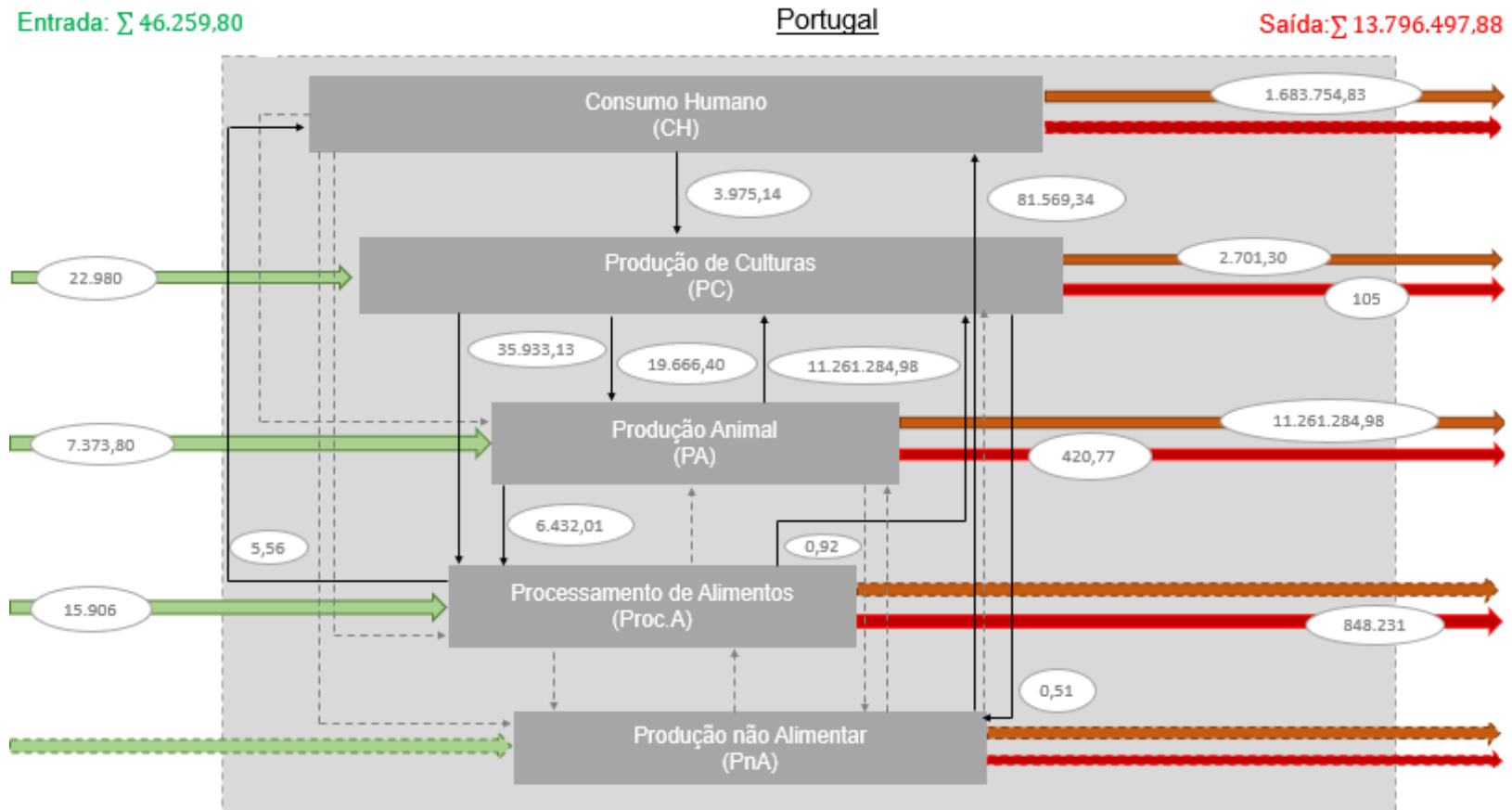


Figura 7 - Quantidade estimada de fósforo (P) utilizado em Portugal, no ano de recolha dos dados (tP/ano), baseada nos processos agregados da produção alimentar e não alimentar, do consumo humano, da produção animal e ainda da produção de culturas, tendo como base os fluxos subjacentes. As importações estão assinaladas a verde, exportações a vermelho, e as perdas a laranja. Os fluxos internos, com direção ascendente e descendente, estão a preto. Os fluxos a traço cinzento interrompido ilustram os fluxos que não foram possíveis de quantificar.

Limitações foram sentidas, sendo inevitável a existência de incertezas associadas aos valores apresentados relativos aos fluxos analisados, mas, essencialmente, o estudo apresentado representa um ponto de partida útil.

Na tabela 10, salientam-se alguns dos fatores de vulnerabilidade detetados que podem vir a influenciar a sustentabilidade do fósforo, a nível mundial, e a respetiva justificação.

Tabela 10 – Descrição dos fatores de vulnerabilidade influenciadores da sustentabilidade do fósforo.

Fatores de vulnerabilidade	Justificação
Dinâmica geopolítica	Cerca de 90% das reservas mundiais de rochas fosfatadas, são controladas por seis países (Marrocos, China, Argélia, Síria, Jordânia e África do Sul), sendo que 74% das reservas mencionadas são controladas por Marrocos (Jasinski, 2013). Existe a necessidade de utilizarmos as reservas de rochas fosfatadas que restam, com mais eficiência, de modo a prolongarmos a sua vida útil. Uma vez que o fósforo possui um papel crítico na produção de alimentos, não existindo outras fontes consideráveis no mercado.
Preço da energia	O aumento do preço da energia (associado a longo prazo ao aumento dos preços do petróleo) pode afetar os preços dos fertilizantes agrícolas, causando também o aumento dos custos associados à extração das rochas fosfatadas e do consequente processamento de fertilizantes, causando também o aumento dos custos de transporte.
Preço global de fosfato	O preço das rochas fosfatadas nos últimos anos aumentou significativamente, sendo que atualmente estabilizou, no entanto, é possível que ocorram picos de preços e flutuações adicionais. O aumento do preço dos fertilizantes fosfatados pode reduzir a capacidade de compra do agricultor e, portanto, de aplicar fertilizantes.

Fatores de vulnerabilidade	Justificação
Alimentação	A procura global de fósforo está ligada à procura de alimentos. A tendência crescente da nossa alimentação ser baseada em carne e laticínios, está a causar o aumento da procura <i>per capita</i> de fertilizantes fosfatados (Cordell et al., 2009; Metson, Bennett, & Elser, 2012; Neeteson et al., 2006). Este fator, pressiona a produção e pode aumentar os preços do fósforo bem como reduzir a sua disponibilidade.
População	Com o previsto aumento da população, este vai causar o aumento da procura por fertilizantes, dado que será necessário aumentar a produção agrícola.
Carga de fósforo em meios aquáticos	O uso ineficiente ou a utilização incorreta do fósforo pode causar o excesso de nutrientes nas massas de água a partir de descargas resultantes das estações de tratamento de águas residuais e de fontes agrícolas difusas que podem conduzir à proliferação de algas.
Dependência das importações de fósforo	A maioria dos países estão dependentes e são fortemente importadores de fosfato, tornando-se assim, mais sensíveis às possíveis mudanças na disponibilidade de fosfato, no preço e na dinâmica geopolítica.

A nível do modelo criado, surgiram dificuldades na obtenção dos fluxos subjacentes apresentados na tabela 11, sendo de salientar que em estudos futuros, será importante desenvolver e investigar os pontos presentes na tabela seguinte, de modo a integrar todos os fluxos que resultam dos processos principais em estudo.

Tabela 11 - Descrição dos fluxos subjacentes a obter em futuros estudos.

Fluxo subjacente não calculado	Justificação
Importação de produtos florestais - fluxo inserido no fluxo principal de importações para a produção não alimentar.	Dificuldade na quantificação dos fluxos referentes a madeiras processadas, madeira para celulose, lenha, resíduos de madeira, aglomerados, papel, papelão e materiais de embalagem. O ponto de partida é a quantificação dos fluxos em unidades de massa (toneladas) utilizando posteriormente a concentração de fósforo do material correspondente. Caso não seja possível obter o fluxo em termos de massa recomenda-se a quantificação em termos de volume (m ³), sendo posteriormente utilizada a densidade do material.
Exportação de produtos florestais, provenientes da produção não alimentar	
Desperdício na forma de resíduos da alimentação animal (perdas da Produção Animal)	Dificuldade na quantificação dos fluxos referentes à fração de resíduos gerada e da respetiva concentração em fósforo.
Perdas do processamento de alimentos e de resíduos resultantes do abate de animais	Difícil de quantificar o sangue gerado, os resíduos sólidos do processamento de alimentos, a fração desperdiçada de produtos alimentares vegetais / animais, bem como as águas residuais resultantes do processamento de alimentos.
Perdas da produção não alimentar	Dificuldade em quantificar a quantidade de lenha incinerada, resíduos da indústria do papel e suas emissões, bem como resíduos da indústria da madeira e suas perdas.
Perdas do Consumo Humano	Não foi possível quantificar os resíduos de papel e cartão, de madeira, os resíduos alimentares das famílias e dos serviços alimentares, bem como as respetivas concentrações em fósforo.
Fluxo da Produção Animal para o Processamento de Alimentos	Dificuldade em quantificar os produtos da aquacultura e o seu teor em fósforo.

Fluxo subjacente não calculado	Justificação
Fluxo do Consumo Humano (CH) para a Produção não Alimentar	Não foi possível quantificar o fluxo do papel reciclado e da madeira reciclada, proveniente do CH.
Fluxo do Processamento de Alimentos para a Produção não Alimentar	Quantificação dos materiais de embalagem e dos produtos florestais utilizados (combustão, resíduos de madeira e/ou aparas, madeira serrada, compensados, fibras e/ou aglomerados, papel e papelão). Sendo necessário quantificar o respetivo fluxo e multiplicar pela respetiva concentração em fósforo.
Perdas do Consumo Humano	Resíduos alimentares com origem da alimentação dos animais de estimação, bem como quantificar os seus excrementos e o seu teor em fósforo.

É também importante introduzir no modelo apresentado os fluxos que estão apresentados a traço interrompido na figura 7 que não foram possíveis de obter devido à ausência de dados.

Apesar da sua importância também não foi possível obter dados relativos às perdas gasosas que resultam de vários processos (consumo humano, por exemplo), à rega e/ou irrigação (pertencente ao fluxo das importações para a produção agrícola, devido aos seus múltiplos fatores) e ainda ao material vegetal para consumo em fresco (para a alimentação humana e animal, fazendo parte do fluxo relativo à exportação da Produção de Culturas), oferecendo assim oportunidade de melhoria do trabalho desenvolvido.

Os fluxos principais de fósforo, que entram no sistema adotado, são os fertilizantes minerais, para a Produção de Culturas (PC), a importação de alimentos processados à base de plantas, para a Produção animal (PA) e, a importação de culturas para o Processamento de Alimentos (Proc.A).

O setor da Produção de Culturas (PC), inclui a produção de culturas alimentares e não alimentares, bem como a utilização de sementes. Por sua vez, o setor Produção Animal (PA) inclui a produção pecuária, bem como o processamento de alimentos para os animais.

O setor do Processamento de Alimentos (Proc.A) inclui o processamento de culturas, leite e ovos, o abate de animais, captura de peixes, como entradas que têm origem externa ao sistema.

O setor da Produção não Alimentar (PnA) inclui a indústria de fibras, silvicultura (papel, madeira, entre outros), alimentos para animais de estimação e detergentes, sendo que destes fluxos apenas foi possível determinar o fluxo que relativo ao consumo de detergentes.

O setor do Consumo Humano (CH) inclui o consumo de produtos alimentares à base de plantas e animais, bem como produtos não alimentares como por exemplo: fibras, tabaco, peles, alimento para animais, detergentes, madeira e papel. É considerado que o CH ocorre ao nível dos domicílios, restaurantes, e outros serviços de alimentação.

Os fluxos de saída incluem os fluxos relacionados com os resíduos sólidos e líquidos como as águas residuais, os resíduos sólidos urbanos, biológicos, verdes, excrementos dos animais de estimação e, resíduos de provenientes da indústria da madeira e do papel. Relativamente aos outros fluxos referentes a resíduos, estão quantificados no processo a que dizem respeito, como as perdas de estrume (PA), os resíduos industriais (líquidos e sólidos), os ossos (Proc.A), entre outros.

Os fluxos de entrada (importação) e de saída (exportação e perdas) conectam os processos da antroposfera com os compartimentos ambientais que incluem: a hidrosfera (por exemplo as emissões para os recursos hídricos), biosfera (captura de peixe), atmosfera (deposição atmosférica), e a litosfera (mineralização).

Uma das dificuldades sentidas, sendo também um aspeto a ter em linha de conta em futuras investigações, é a quantificação dos custos nos processos, sendo fundamental a sua determinação a nível individual, uma vez que este parâmetro possui elevada importância na tomada de decisão relativamente à sua implementação.

Procedeu-se à primeira elaboração do fluxograma de fósforo relativo ao nosso país, tendo por base as atividades humanas, tendo sido também apresentada uma sugestão de uma solução mais sustentável para fechar o ciclo, tendo por base a recuperação de fósforo das águas residuais, sendo de salientar que as águas residuais domésticas oferecem um grande potencial para o fósforo ser recuperado e reciclado, tendo em linha de conta também a criação de valor. A estruvite (2-3mm), produzida pelo processo NuReSys, pode ser vendida a preços que dependem principalmente da percentagem de humidade ($50 \text{ €} \cdot \text{t}^{-1}$ até $125 \text{ €} \cdot \text{t}^{-1}$ se seca e calibrada) (EUCETSA, 2011), sendo que o preço que a pode tornar a estruvite competitiva face aos custos de importação de fosfatos variam muito entre países da União Europeia ($360\text{-}500 \text{ €} \cdot \text{t}^{-1}$) e relativamente aos preços de venda aos agricultores (entre $500\text{-}970 \text{ €} \cdot \text{t}^{-1}$) (Muskolus, 2014). É de salientar, sendo aspetos anteriormente mencionados, que a cristalização na forma de estruvite é benéfica, uma vez que fornece fertilizantes com alta libertação e com alta qualidade, o que permite reduzir o risco de poluição dos solos e das massas de água, recuperando o fósforo presente nas águas residuais.

Existem outras tecnologias em desenvolvimento que permitem a recuperação de fósforo, como a permuta iónica, a osmose inversa, a eletrodialise, a filtração por membranas ou a adsorção. No entanto, para que possa ser viável a aplicação destes processos, exige-se a remoção prévia de SST (Sólidos Suspensos Totais), por centrifugação (usando ou não agentes coagulantes) para evitar a colmatação destes equipamento (European & Phosphorus, 2014), processo este que acarreta custos.

A nível nacional, foi apresentada pela Universidade do Minho uma proposta de patente, com vista à produção de uma membrana de alumina para a remoção de aniões de fases líquidas por adsorção, particularmente o fósforo, sendo que com a membrana mencionada, a remoção de fósforo ao fim de 24h tende para 100% ($P_i < 70 \text{ mgP.L}^{-1}$) (Patente WO 2013153531 A1, 2013).

Devido à extração desmedida de rochas fosfatadas, é possível que os recursos minerais economicamente extraíveis se tornem cada vez mais escassos, dado que estes depósitos são renovados numa escala de tempo longa, tornando-se assim, de elevada importância que os dados relativos às reservas do elemento químico em análise, resultem de uma análise científica e na formulação de políticas, sendo que para isso é fundamental que os dados relativos aos depósitos de rochas fosfatadas sejam credíveis.

As atuais tendências do crescimento populacional, do aumento da procura e consequente pressão nos recursos naturais, têm vindo a salientar as necessidades da sociedade atual em avançar para um paradigma mais sustentável, uma economia que assegure o desenvolvimento económico, e em simultâneo garantindo a melhoria das condições de vida dos recursos naturais.

A economia circular é um processo integrado que assenta na redução, reutilização, recuperação e reciclagem de materiais e de energia, deixando de parte o conceito de fim-de-vida que advém da economia linear. O fosforo, através do estudo apresentado não é exceção. O acesso a potenciais fontes alternativas de fósforo, como o estrume animal, excrementos humanos, resíduos orgânicos, entre outros, podem permitir que os sistemas alimentares resistam contra a indisponibilidade a curto - médio prazo, de fertilizantes à base de rochas fosfatadas, sendo que é necessário que estas fontes alternativas possuam inicialmente potencial de desenvolvimento, de implementação, pré-requisitos económicos, políticos e sociais.

Com base no estudo desenvolvido, a reciclagem de fósforo e a sua eficiência de utilização são relativamente baixas, oferecendo assim oportunidades de melhoria e de investigação.

Capítulo 6 – Conclusão

Portugal é caracterizado por importar fósforo na forma de fertilizantes, sendo que a longo prazo ocorrerá a sua acumulação no solo, existindo também grandes perdas, especialmente emissões para o meio ambiente.

A abordagem deste tema pretende contribuir para a transformação do conceito de tratamento de águas, tendo como base, fundamentalmente, a criação de valor e a utilização sustentável dos recursos hídricos.

O modelo circular possui vários benefícios, uma vez que possibilita uma diminuição do recurso às matérias-primas, do impacto social e, do impacto económico, na medida em que representa um estímulo à criatividade na redução de custos, sendo também necessárias mudanças ao nível dos vários setores das sociedades, desde a sociedade civil, governo, e do setor empresarial. O sector urbano tem feito investimentos com vista à diminuição das perdas desde a captação até à distribuição, promovendo a utilização de tecnologias mais eficientes, sendo essencial para um futuro próximo a investigação o desenvolvimento, sendo que uma maior eficiência assegura um melhor uso dos recursos limitados, restringindo ao máximo o uso de fertilizantes químicos realizando uma aplicação racional ao solo. A manutenção de um equilíbrio saudável entre os nutrientes adicionados ao solo e os nutrientes removidos pelas culturas, é essencial para assegurar a utilização ótima dos recursos e para limitar os problemas associados aos excedentes de fósforo na forma de fosfato. Embora o excesso de fósforo seja potencialmente prejudicial para o ambiente, a sua deficiência pode prejudicar a sustentabilidade dos recursos presentes no solo agrícola através da degradação do solo, resultando no declínio da sua fertilidade em áreas de cultivo.

Cada vez mais, é imperativa a gestão responsável e sustentável dos recursos naturais, sendo importante possuímos a consciência e a perceção da escassez de fósforo. Utilizando o método PHOSNIX, que prevê uma taxa de recuperação de fósforo 94%, existirá recuperação potencial de cerca de 5.161,5 t P/ano, do fluxo referente às águas residuais urbanas. A produção de estruvite a partir das águas residuais reduzirá o risco de eutrofização nas massas de água, reduzindo o seu teor em fósforo, sendo que a estruvite é uma fonte de fósforo eficaz que ajudará a continuar a produção agrícola e animal após a exaustão das rochas fosfatadas extraídas.

Verificou-se uma elevada necessidade de investigação e demonstração das quantificações realizadas, mas também das que não foram possíveis de obter, possuindo sempre em linha de conta a aplicação dos resultados em Portugal.

A nível dos resultados obtidos, os fluxos que obtiveram uma maior quantificação, e consequentemente possuem um elevado interesse com vista à recuperação de fósforo, foi o

fluxo da produção animal para a produção de culturas (11.261.284,98 t quantificadas), que representa 44,6% face ao total dos fluxos obtidos.

A relevância deste tema tem por base o facto de o fósforo ser um recurso não-renovável, escasso e de limitada acessibilidade, aliada à significância desta problemática a nível mundial. A partir desse ponto, a necessidade de tecnologias regenerativas conjuga-se com um esforço de inovação num contexto de conservação de recursos e de proteção da saúde pública.

Referências Bibliográficas

- Abreu, M. M. (2011). Sebenta da unidade curricular de Geologia e Hidrogeologia, Caracterização químico-estrutural das fases sólidas da crosta terrestre. Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa.
- Aduan, R.; Vilela, M. & Júnior, F. (2004). Os grandes ciclos biogeoquímicos do planeta. Planaltina, DF: Embrapa Cerrados.
- Aidar, F. N. (2012) Fatores intervenientes na cristalização para recuperação de fósforo em esgoto. Dissertação de Mestrado em Engenharia, Escola Politécnica de São Paulo, Brasil.
- Allen, J.C., Hamilton, R.J. Rancidity in foods. London: Applied Science, 1983. 199p
- Alves, C. (2007). Tratamento de águas de abastecimento, 2ª Edição, Publindústria.
- APA. (2015). Plano de Gestão de Região Hidrográfica 2016-2021. In Sessão de Participação Pública (pp. 1–40). Retrieved from <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=7&sub2ref=9&sub3ref=848>
- APA. (2016). Pressões quantitativas e qualitativas sobre os recursos hídricos | Relatório do Estado do Ambiente. Retrieved from <https://rea.apambiente.pt/content/pressões-quantitativas-e-qualitativas-sobre-os-recursos-hídricos>
- APA. (2017). Estado das Massas de Água Superficiais e Subterrâneas - Caracterização Geral e Diagnóstico. (inédito). *Plano de Gestão Das Bacias Hidrográficas*, 215. Retrieved from <https://rea.apambiente.pt/content/estado-das-massas-de-água-superficiais-e-subterrâneas>
- Ayres RU, Ayres LW. 1998. Accounting for Resources, 1: Economy-wide Applications of Mass-balance Principles to Materials and Waste. Edward Elgar.
- Baker, M.J., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 1998. (1998). Laboratory Development of Permeable Reactive Mixtures for the Removal of Phosphorus from Onsite Wastewater Disposal Systems. Retrieved from <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>
- Bancesi, A. M. (2009). Valorização agronómica/energética de lamas de ETAR: Estudo de caso da ETAR de Beirolos. Dissertação Para Obtenção de Grau Mestre Em Engenharia Do Ambiente. Universidade Técnica de Lisboa - Instituto Superior de Agronomia. Lisboa., 106. Retrieved from <https://www.repository.utl.pt/bitstream/10400.5/620/1/TESE ADU.pdf>
- Barros, L. H. V., Silva, L.A. A. & Araújo, A. L. C. (2012) Recuperação de fósforo de efluentes através da precipitação de estruvite - MAP, VII Congresso do Norte- Nordeste de Pesquisa e Inovação, 19 a 21 de outubro - Ciência, tecnologia e inovação. Acções sustentáveis para o desenvolvimento regional., Palmas, Tocantins.

- Bashar, R., Gungor, K., Karthikeyan, K. G., & Barak, P. (2018). Cost effectiveness of phosphorus removal processes in municipal wastewater treatment. *Chemosphere*, 197, 280–290. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.169>
- Beaton, J. D., Roberts, T. L., Halstead, E. H., Cowell, L. E., Runge-metzger, A., Lajtha, K., & Harrison, A. F. (1995). SCOPE 54 -Phosphorus in the Global Environment - Transfers, Cycles and Management. Ecosystems.
- Bennett EM, Carpenter SR, Caraco NF. 2001. Human impact on erodible phosphorus and eutrophication: A global perspective. *BioScience* 51: 227–234.
- Borges, M.R.; Coutinho, E.L.M. Metais pesados do solo após aplicação de biossólido. I - fracionamento. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, v.28, p.543-555, 2004
- Carapeto, C. (1999). Poluição das águas. Universidade Aberta.
- Carpenter, S. R., & Bennett, E. M. (2011). Reconsideration of the planetary boundary for phosphorus. *Environmental Research Letters*, 6(1). <https://doi.org/10.1088/1748-9326/6/1/014009>
- Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates (CEEP) (2012) - SCOPE Newsletter Nº73, 2009.
- Centre Européen d'Etudes des Polyphosphates (CEEP) (2012) - SCOPE Newsletter Nº87, julho de 2012.
- Cerdan, O., Govers, G., Le Bissonnais, Y., Van Oost, K., Poesen, J., Saby, N., ... Dostal, T. (2010). Rates and spatial variations of soil erosion in Europe: A study based on erosion plot data. *Geomorphology*, 122(1–2), 167–177. <http://doi.org/10.1016/j.geomorph.2010.06.011>
- Cerqueira JJ, Taipa R, Uylings HBM, Almeida OFX, Sousa N (2007) Specific configuration of dendritic degeneration in pyramidal neurons of the medial prefrontal cortex induced by differing corticosteroid regimens. *Cereb Cortex*, in press.
- Cevik, U.; Baltas, H.; Tabak, A. & Damla, N. (2010). Radiological and chemical assessment of phosphate rocks in some countries. *Journal of Hazardous Materials* 182, 531–535.
- Challenge, I. (2014). The partners of the European Sustainable Phosphorus Platform. Policy, (107), 1. Retrieved from www.phosphorusplatform.eu
- Chang, R., & Goldsby, K. a. (2013). Química. AMGH
- Chuang, S. H., & Ouyang, C. F. (2000). The biomass fractions of heterotrophs and phosphate-accumulating organisms in a nitrogen and phosphorus removal system. *Water Research*, 34(8), 2283–2290. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00380-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00380-2)
- CNCIC (China National Chemical Information Center). 2002. China chemical industry yearbook (2001–2002). Beijing, China: CNCIC.
- Cooper, J., Lombardi, R., Boardman, D., & Carliell-Marquet, C. (2011). The future distribution and production of global phosphate rock reserves. *Resources, Conservation and Recycling*, 57, 78–86. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.09.009>

- Corbitt, R. A. (1998). Standard handbook of environmental engineering. 2nd Edition, McGraw-Hill Handbooks.
- Cordell D, Drangert J-O, White S. The story of phosphorus: global food security and food for thought. Glob Environ Chang 2009;19:292–305.
- Davis, L. D. & Masten, S. J. (2004). Principles of environmental engineering and science. McGraw-Hill.
- Dewaele, C. (2015) Recovers P & N from liquid streams as struvite crystals. NuReSys. Disponível em: <http://www.phosphorusplatform.eu/images/Conference/ESPC2-materials/Dewaele%20-%20NuReSys%20From%20P%20recovery%20to%20fertilizer%20production.pdf>.
- Dezzio, N. & Chacón, N., For. Ecol. Manage., 2006, 234, 218–226
- Diário da República. (2018). *Despacho n.º 1230/2018, de 5 de fevereiro*. Retrieved from <https://dre.pt/application/file/a/114627134>
- Doyle, James D., Parsons Simon A., 2002, Struvite formation, control and recovery.
- Driessen, W. (s. d.) Phospaq™ Process-recovery phosphorus by formation of struvite. Paques. Disponível em: http://www.waterprojectsonline.com/case_studies/Technologies/phospaq_I&T.pdf.
- Egle, L., Rechberger, H., Krampe, J., & Zessner, M. (2016). Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. Science of the Total Environment, 571, 522–542. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.019>
- Elser, J. J., Bracken, M. E. S., Cleland, E. E., Gruner, D. S., Harpole, W. S., Hillebrand, H., ... Smith, J. E. (2007). Global analysis of nitrogen and phosphorus limitation of primary producers in freshwater, marine and terrestrial ecosystems. Ecology Letters, 10(12), 1135–1142. <https://doi.org/10.1111/j.1461-0248.2007.01113.x>
- Elser, J.; Bennett, E. A broken biogeochemical cycle. Nature 2011, 478,29–31
- Emídio, V. J. G. (2012). A problemática do fósforo nas águas para consumo humano e águas residuais e soluções para o seu tratamento. Universidade do Algarve, Faculdade de Ciências e Tecnologia.
- Emsley J. The Elements. Oxford, United Kingdom: Oxford University Press, 1998.
- EUCETSA (2011) EUCETSA Resource Efficiency 2011. NuReSys, 15 de Junho de 2011. Disponível em: http://www.eucetsa.net/attachments/File/Seminar_2011/EUCETSA__2011__15_june_Nuresys.pdf.
- European Sustainable Phosphorus Platform (ESPP) (2013) SCOPE Newsletter N°99, Novembro de 2013.
- European Sustainable Phosphorus Platform (ESPP) (2014) SCOPE Newsletter N°100, janeiro de 2014.

- European Sustainable Phosphorus Platform (ESPP) (2014) SCOPE Newsletter N°101, fevereiro de 2014.
- European Sustainable Phosphorus Platform (ESPP) (2015) SCOPE Newsletter N°114, 2015.
- European Sustainable Phosphorus Platform (ESPP) (2015) SCOPE Newsletter N°117, setembro de 2015.
- European, E., & Phosphorus, S. (2014). Sustainable phosphorus policy Reuse and recycling of biosolids P Projects & opportunities Agenda : dates 2013-2014 The partners of the European Sustainable Phosphorus Platform R & D partnership Knowledge institutes invited to join ESPP Platform The Europe, (January), 1–25.
- Falkowski P., Scholes R. J., Boyle E. Canadell J., Canfield D., Elser J., Gruber N., Hibbard K., Höglberg P., Linder, S., Mackenzie F. T., Moore III B., Pedersen T., Rosenthal Y., Seitzinger S., Smetacek V., Steffen W., 2000. The global carbon cycle: A test of our knowledge of Earth as a system. *Science* 290: 291–296.
- FAOSTAT. (2017). Pesticides Use. Retrieved October 18, 2018, from <http://www.fao.org/faostat/en/#data/RP>
- Fixen PE. World fertilizer nutrient reserves - a view of the future. *Better Crops* 2009;93: 8–11
- Food and Agricultural Organization (FAO). 2006. Plant Nutrition for Food Security: A Guide for Integrated Nutrient Management. *FAO Fertilizer and Plant Nutrient Bulletin* 16.
- Frazão, T. (2015). *Controlo analítico de ETAR através de métodos expeditos de análise*. Retrieved from https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/1126295043834798/Tese_63022.pdf
- Frossard, E., Bauer, J. P., & Lothe, F. (1997). Evidence of vivianite in FeSO₄-flocculated sludges. *Water Research*, 31(10), 2449–2454. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00101-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00101-2)
- Gauer, P., 2008. Blowing and drifting snow in alpine terrain: numerical simulation and related field measurements, *Proceedings of the international symposium on snow and avalanches, Chamonix, Annals of Glaciology*, 26: 174-178.
- Gilbert, N., 2009. Environment: The disappearing nutrient. *Nature News* 461 (8), 716–718.
- González, L. E., Cañizares, R. O., & Baena, S. (1997). Efficiency of ammonia and phosphorus removal from a Colombian agroindustrial wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus dimorphus*. *Bioresource Technology*, 60(3), 259–262. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(97\)00029-1](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(97)00029-1)
- Gowariker V. The fertilizer encyclopedia. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons; 2009.
- Graham W.F., Duce R.A., 1979, Atmospheric pathways of the phosphorus cycle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 43:1195–1208

- Graham W.F., Duce R.A., 1981, *Pac. Sci.*, 35, 241– 255.
- Greenfield, S. and Clift, M.: “Analytical Chemistry of the Condensed Phosphates”, 1st Ed., P. 33, Pergamon Press, New York (1975)
- Güngör, K. & Karthikeyan, K. G., (2008) Phosphorus forms and extractability in dairy manure: A case study for Wisconsin on-farm anaerobic digesters, *Bioresource Technology*, 99, 425-436.
- Haarhuis, R. (s. d.) STW Olburgen/Aviko potato processing - Phospaq™ and Anammox. Waterstromen, Holanda. Disponível em: <http://en.paques.nl/mediadepot/1966147296db/WEB58000017CaseLeafletWaterstromen.pdf>.
- Hansa. HANSA landhandel [Internet]; 2010, Available from: <http://hansa-landhandel.de/phosphor.pdf>
- Hao, X. Wang, C. Loosdrecht, M. C. M. & Hu, Y. (2013) Looking beyond struvite for P-recovery, *Environmental Science & Technology*, 47:4965-4966.
- Harris, W. G., Wilkie, A. C., Cao, X. & Sirengo, R. (2007) Bench-scale recovery of phosphorus from flushed dairy manure wastewater, *Bioresource Technology*, 99:3036-3043.
- Hourant, P. (2004). General Properties of the Alkaline Phosphates: Major Food and Technical Applications. *Phosphorus Research Bulletin*, 15, 85–94. Retrieved from https://www.jstage.jst.go.jp/article/prb1992/15/0/15_85/_pdf
- INE, 2012. Estatísticas da Pesca. Retrieved from https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_publicacoes&PUBLICACOESpub_boui=153378507&PUBLICACOESmodo=2
- INE. (2016 a). Estatísticas do Ambiente.
- INE. (2016). Portal do Instituto Nacional de Estatística. Retrieved October 18, 2018, from https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_indicadores&indOcorrCod=0003507&contexto=bd&selTab=tab2
- INE. (2018). Estatísticas Agrícolas - 2017. <https://doi.org/10.1108/EJIM-09-2011-0069>
- INSA, 2018,. Retrieved October 18, 2018, from <http://portfir.insa.pt/foodcomp/search>
- ISF. (2016a). ISF (International Seed Federation), Exports of seed for sowing by country – Calendar year 2016 Country Vegetable Crops Flowers Field Crops Total Vegetable Crops Flowers Field Crops Total Argentina, 1–3. Retrieved from http://www.worldseed.org/wp-content/uploads/2018/03/Exports_2016_Final.pdf
- ISF. (2016b). ISF (International Seed Federation), Imports of seed for sowing by country – Calendar year 2016 Imports of seed for sowing by country. Retrieved from http://www.worldseed.org/wp-content/uploads/2018/03/Imports_2016_Final.pdf
- Jasinski, S.M., 2013. Phosphate rock. In: US Geological Survey (Ed.), *Minerals Yearbook*. USGS, Washington, DC, pp. 56.1–56.11 (advanced release).

- Johnston, A.E., 2000. Soil and Plant Phosphate. International Fertilizer Industry Association (IFA), Paris.
- Jordan-Meille, L., & Dorioz, J.-M. (2004). Soluble phosphorus dynamics in an agricultural watershed. *Agronomie*, 24(5), 237–248.
<http://doi.org/10.1051/agro:2004021>
- Keplinger, K. O., Houser, J. B., Tanter, A. M., Hauck, L. M., & Beran, L. (2004). Cost and Affordability of Phosphorus Removal at Small Wastewater Abstract : Small Flows Quarterly, 5(4), 36–48.
- Kim, B.U., Lee, W.H., Lee, H.J., and Rim, J.M. (2004). Ammonium nitrogen removal from slurry type swine wastewater by pre-treatment using struvite crystallization for nitrogen control of anaerobic digestion. *Water Science and Technology*, 49, 215–222.
- Kippenberg, C., 2001. Materials Flow and Energy Required for the Production of Selected Mineral Commodities, vol. SH 13. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und Staatliche Geologische Dienste in der Bundesrepublik Deutschland, Hannover.
- Körner, S., & Vermaat, J. E. (1998). The relative importance of *Lemna gibba* L., bacteria and algae for the nitrogen and phosphorus removal in duckweed-covered domestic wastewater. *Water Research*, 32(12), 3651–3661. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00166-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00166-3)
- Lambert, R.; Grant, C. & Sauvé, S. (2007). Cadmium and zinc in soil solution extracts following the application of phosphate fertilizers. *Science of the Total Environment* 378, 293–305.
- Lau, P. S., Tam, N. F. Y., & Wong, Y. S. (1997). Wastewater nutrients (n and p) removal by carrageenan and alginate immobilized *Chlorella vulgaris*. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 18(9), 945–951.
<https://doi.org/10.1080/09593331808616614>
- Lauriente DH. 2003. Phosphate Rock. Stanford Research Institute.
- Liu, A., Hamel, C., Spedding, T., Zhang, T., Mongeau, R., Lamarre, G.R., Tremblay, G., 2008. Soil microbial carbon and phosphorus as influenced by phosphorus fertilization and tillage in a maize-soybean rotation in south-western Quebec. *Can. J. Soil Sci.* 88, 21–30.
- Liu, X., Hu, Z. Wang, J. & Wen, G. (2014) Effect of hydraulic retention time and seed material on phosphorus recovery and crystal size from urine in an air agitate reactor. *Water Science & Technology*, 69 (7): 1462-1467.
- Liu, Y.H., 1997. Low sludge carbohydrate content: a pre- requisite for enhanced biological phosphate removal. *Water Environ. Res.* 69, 1290–1295.
- Mahowald, N., Jickells, T. D., Baker, A. R., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C. R., Bergametti, G., ... Tsukuda, S. (2008). Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. *Global Biogeochemical Cycles*, 22(4), 1–19. <https://doi.org/10.1029/2008GB003240>

- Manahan, S. E. (1999). *Environmental Chemistry*. 7th Edition, Lewis Publishers.
- Martí, N., Pastor, L., Bouzas, A., Ferrer, J., Seco, A., 2010. Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: influence of the sludge treatment line operation. *Water Research*, 44: 2371-2379. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.043>.
- Matynia, A., Wierzbowska, B., Hutnik, N., Mazienczuk, A., Kosik, A. & Piotrowski, K. (2013) Separation of struvite from mineral fertilizer industry wastewater. *Procedia Environmental Sciences*, 18: 766-775.
- Mengel, K. (1997). Agronomic measures for better utilization of soil and fertilizer phosphates. *European Journal of Agronomy* 7, 221–233.
- Metson, G. S., Bennett, E. M., & Elser, J. J. (2012). The role of diet in phosphorus demand. *Environmental Research Letters*, 7(4), 044043. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/7/4/044043>
- Minnesota Pollution Control Agency (2009). Internal Control and Compliance Audit (report 09-24). Saint Paul: OLA Office of the Legislative Auditor State of Minnesota Financial Retrieved from <https://www.leg.state.mn.us/docs/2009/other/090754.pdf>
- Moriyama, K., Kojima, T., Minawa, Y., Matsumoto, S., & Nakamachi, K. (2001). Development of artificial seed crystal for crystallization of calcium phosphate. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 22(11), 1245–1252. <https://doi.org/10.1080/09593330.2001.9619163>
- Münch, E. V. & Barr, K. (2001) Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic sidestreams. *Water Research*, 35(1), 151-159.
- Muskulus, A. (2014) Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency- Report on market for phosphorus recycling products. EC Project No 308645. IASP.. Disponível em: http://p-rex.eu/uploads/media/D11_1_Market_Overview_and_Flows.pdf.
- Nagadomi, H., Kitamura, T., Watanabe, M., & Sasaki, K. (2000). Simultaneous removal of chemical oxygen demand (COD), phosphate, nitrate and H₂S in the synthetic sewage wastewater using porous ceramic immobilized photosynthetic bacteria. *Biotechnology Letters*, 22(17), 1369–1374. <https://doi.org/10.1023/A:1005688229783>
- Neeteson, J.J., Schröder, J.J., Smit, A.L., Bos, J.F.F.P., Verloop, J., 2006. Need and opportunities to reduce phosphorus inputs, soil supply and loss from agriculture in The Netherlands. In: *Proceedings 595. International Fertiliser Society*, York, UK, pp. 1–24.
- New solutions for sustainable production of raw materials; Food Security; Sustainable crop production; (A); External nutrient inputs; (2014). Retrieved from http://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/h2020/wp/2014_2015/main/h2020-wp1415-climate_en.pdfhttp://ec.europa.eu/research/participants/data/ref/h2020/wp/2014_2015/main/h2020-wp1415-food_en.pdf
- Newman, E., 1995. Phosphorus inputs to terrestrial ecosystems. *J. Ecol.* 83, 713–726, <http://dx.doi.org/10.2307/2261638>.

- Nieminen, J. (2010) Phosphorus recovery and recycling from municipal wastewater sludge. Tese de Mestrado, Universidade de Aalto, Escola de Ciências e Tecnologia, Espoo, Finlândia. Disponível em:
http://www.sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/NIEMINEN%202010%20Phosphorus%20Recovery%20and%20Recycling%20from%20Municipal%20Wastewater%20Sludge.pdf.
- Niewersch, C.; Meier, K. Wintgens, T. & Melin, T. (2010). Selectivity of polyamide nanofiltration membranes for cations and phosphoric acid. *Desalination* 250, 1021-1024.
- Ohlinger KN, Young TM, Schroeder ED. Post digestion struvite precipitation using a fluidized bed reactor. *J Environ Eng* 2000;126:361–8.
- Patente WO 2013153531 A1, Pedido Internacional publicado sob tratado de cooperação em matéria de patentes (PCT) Organização Mundial da Propriedade Intelectual Secretaria Internacional) Número de Publicação Internacional (43) Data de Publicação Intern, 2013)
- Perera, P. W., Wu, W., Chen, Y. & Han, Z. (2009) Struvite recovery from swine waste biogas digester effluent through a stainless steel device under constant pH conditions, *Biomedical and Environmental Sciences*, 22, 201-209.
- Perez J-M; Tran G; Sauvant D. (2004). Tables of composition and nutritional value of feed materials (INRA, Edit). <http://doi.org/10.3920/978-90-8686-668-7>
- Portal do Instituto Nacional de Estatística. (n.d.). Retrieved October 18, 2018, from https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_indicadores&indOcorrCod=0008172&contexto=bd&selTab=tab2
- Rahman, M. M., Salleh, A. A. M., Rashid, U., Ahsan, A., Hossain, M. M. & Ra, C. S. (2014) Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization- A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 7: 139-155.
- Rahman, M.M., Liu, Y., Kwag, J.H., Ra, C., 2011. Recovery of struvite from animal waste- water and its nutrient leaching loss in soil. *J. Hazard. Mater.* 186, 2026e2030.
- Reijnders, L. (2014). Phosphorus resources, their depletion and conservation, a review. *Resources, Conservation and Recycling*.
<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2014.09.006>
- Remy, M., Jans, K., Hendrickx, T, Haarhuis, R. & van Loosdrecht, M. (2013) - Phospaq : Full scale experience with phosphorus recovery via controlled struvite precipitation. In: *Nutrient 2013, Proceedings of Water Environment Federation*, pp. 311-317.
- Ridder, M. De, Jong, S. De, Polchar, J., & Lingemann, S. (2012). Risks and Opportunities in the Global Phosphate Rock Market: Robust Strategies in Times of Uncertainty. [https://doi.org/Report No 17/12/12](https://doi.org/Report%20No%2017/12/12), ISBN/EAN: 978-94-91040-69-6

- Rideout, J. W., & Gooden, D. T. (2000). Effects of starter fertilizer, granular phosphorus fertilizer, time of fertilization, and seedling phosphorus concentration on flue-cured tobacco growth and nutrition. *Science*, 44, 19–26. <http://doi.org/10.3381/0082-4623-44.1.19>
- Rittmann, B. E., Mayer, B., Westerhoff, P. & Edwards, M. (2011) Capturing the lost phosphorus, *Chemosphere*, 84: 846-853.
- Rodrigues, A. C.; Pacheco, D.; Romanets, Y.; Bruns, S.; Nogueira, R.; Coutinho, R. & Brito, A. G. (2004). Modelação da qualidade da água da Lagoa das Furnas e da Lagoa Verde das Sete Cidades. Conferência Nacional de Ambiente, 8, Lisboa, 2004 – “Actas da 8.ª Conferência Nacional de Ambiente”. Lisboa: Universidade Nova.
- Sattari, S. Z., Bouwman, A. F., Giller, K. E., and van Ittersum, M. K.: Residual soil phosphorus as the missing piece in the global phosphorus crisis puzzle, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 109, 6348–6353, 2012.
- Schlesinger, W. H. (1997), *Biogeochemistry: An Analysis of Global Change*, 2nd ed., 588 pp., Elsevier, New York.
- Schlesinger, W. H. 1991. *Biogeochemistry: An analysis of global change*. San Diego, CA: Academic Press.
- Scholz, R.W., Wellmer, F.-W., 2013. Approaching a dynamic view on the availability of mineral resources: what we may learn from the case of phosphorus? *Glob. Environ. Chang.* 23 (1), 11–27, <http://dx.doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2012.10.013>.
- Shin, H. S., & Lee, S. M. (1998). Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 19(3), 283–290. <https://doi.org/10.1080/09593331908616682>
- Shu, L., Schneider, P., Jegatheesan, V. & Johnson, J. (2006) An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant, *Bioresource Technology*, 97: 2211-2216.
- Sibbesen, E., & Runge-Metzger, A., 1992. Phosphorus balance in European agriculture – status and policy options. In: Thiessen, H. (Ed.), *SCOPE*. Wiley, New York.
- Sinha, A, Singh, A., Kumar, S. & Khare, S. K. (2014) Microbial mineralization of struvite: a promising process to overcome phosphate sequestering crisis, *Water Research*, 54: 33-43.
- Smil V. 2002. Phosphorus: Global transfers. Pages 536–542 in Douglas PI, ed. *Encyclopedia of Global Environmental Change*. Wiley.
- Smil, V. (2000). Phosphorus in the environment: natural flows and human interferences. *Annual Review of Energy and the Environment*, 25, 53–88. Retrieved from <http://www.vaclavsmil.com/wp-content/uploads/docs/smil-article-2000-aree2000-2.pdf>
- Smit AL, Bindraban PS, Schröder JJ, Conijn JG, Van Der Meer HG. Phosphorus in agriculture: global resources trends and developments. Wageningen, The Netherlands: Plant Research International B.V; 2009.

- Smith, V. H., and Schindler, D. W. (2009). Eutrophication science: Where do we go from here? *Trends Ecol. Evol.*, 24(4), 201–207.
- Steffen, W., Richardson, K., Rockström, J., Cornell, S.E., Fetzer, I., Bennett, E.M., Biggs, R., Carpenter, S.R., de Vries, W., de Wit, C., et al., 2015. Planetary boundaries: guiding human development on a changing planet. *Science* 347 (6223), 736 e 746.
- Stemann, J., Ewert, W., Hermanussen, O., Kabbe, C., Mèlè, C., Niewersch, C., Paillard, H., Stössel, E., Wagenbach, A. (2014) Projecto P-REX Sustainable sewage sludge management fostering phosphorus recovery and energy efficiency, WP5 P-recovery from sludge processes. Disponível em: http://www.p-rex.eu/fileadmin/P-REX-Reserach/Downloads/P-REX_D_5_online.pdf.
- Su, C., Dulfo, L. D., Dalida, M. L. P. & Lu, M. (2014) Magnesium phosphate crystallization in a fluidized-bed: Effects of pH, Mg:P molar ratio and seed. *Separation and Purification Technology*, 125: 90-96.
- Sustainia100 (2015) Nutrient Upcycling to Improve Crop Performance - Ostara Nutrient Recovery Technologies. In: *A guide to 100 sustainable solutions*, pp. 158. Disponível em: http://sustainia.me/resources/publications/4th_Sustainia100_2015.pdf. e <http://ostara.com/project/ostaras-nutrient-recovery-technology-solution-named-to-sustainia-100-2015-3/>.
- Suzuki, K., Kuroda, Y. T. K., Hanajima, D., Fukumoto, Y., Yasuda, T. & Waki, M. (2007) Removal and recovery of phosphorus from suine wastewater by demonstration reactor and struvite accumulation device, *Bioresource Technology*, 98: 1573-1578.
- Tetra Tech. (2013). Cost estimate of phosphorus removal at wastewater treatment plants: A Technical Support Document prepared for Ohio. Retrieved from https://epa.ohio.gov/Portals/35/wqs/nutrient_tag/OhioTSDNutrientRemovalCostEstimate_05_06_13.pdf
- Tipping, E., Benham, S., Boyle, J. F., Crow, P., Davies, J., Fischer, U., ... Toberman, H. (2014). Atmospheric deposition of phosphorus to land and freshwater. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, 16(7), 1608–1617. <https://doi.org/10.1039/C3EM00641G>
- Ueno, Y. & Fujii, M. (2001) Three years operating experience selling recovered struvite from full-scale plant. *Environmental Technology* 22 (2001), pp. 1373-1381. Disponível em: https://www.google.pt/search?sourceid=navclient&hl=pt-PT&ie=UTF-8&rlz=1T4ACAW_pt-PTPT368PT373&q=recupera% c3% a7% c3% a3o+de+estruvite+pela+empresa+Unitika+limited+Jap% c3% a3o.
- USEPA (2010). Monitoring & Assessment – Phosphorus. Acedido em: <http://water.epa.gov/type/rsl/monitoring/vms56.cfm>
- USGS, 2010. Phosphate Rock. World Mine Production and Reserves. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/mcs-2010-phosp.pdf>.
- USGS. 2006. U.S. Geological Survey commodity summaries. Washington, DC: U.S. Department of the Interior.

- Villalba, G., Liu, Y., Schroder, H., & Ayres, R. U. (2008). Global phosphorus flows in the industrial economy from a production perspective. *Journal of Industrial Ecology*, 12(4), 557–569. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2008.00050.x>
- Vitousek PM, Naylor R, Crews T, David MB, Drinkwater LE, Holland E, Johnes PJ, Katzenberger J, Martinelli LA, Matson PA, Nziguheba G, Ojima D, Palm CA, Robertson GP, Sanchez PA, Townsend AR, Zhang FS (2009) Nutrient imbalances in agricultural development. *Science* 324(5934):1519–1520
- Voltolina, D., Cordero, B., Nieves, M., & Soto, L. P. (1999). Growth of *Scenedesmus* sp. in artificial wastewater. *Bioresource Technology*, 68(3), 265–268. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(98\)00150-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(98)00150-3)
- Water, T., Wastewater, F., Plants, T., & Challenge, P. (2014). Sustainable phosphorus policies Phosphorus recycling Nutrient management ideas challenge EU consultation on phosphorus use Agenda : dates 2013-2014 The partners of the European Sustainable Phosphorus Platform Sustainable phosphorus policies Germany German.
- White, D. J., & Gerlach, R. W. (2000, November 15). Anticalculus effects of a novel, dual-phase polypyrophosphate dentifrice: Chemical basis, mechanism, and clinical response. *Journal of Contemporary Dental Practice*. <https://doi.org/1526-3711-45>
- White, P. J., & Veneklaas, E. J. (2012). Nature and nurture: The importance of seed phosphorus content. *Plant and Soil*, 357(1), 1–8. <http://doi.org/10.1007/s11104-012-1128-4>
- Wind, T. (2007). The role of detergents in the phosphate-balance of European surface waters. *European Water Management Online*, 1–19. Retrieved from http://www.ewa-online.eu/tl_files/_media/content/documents_pdf/Publications/E-Water/documents/25_2007_03.pdf + INE https://www.ine.pt/xportal/xmain?xpid=INE&xpgid=ine_indicadores&indOcorrCod=0008856&contexto=bd&selTab=tab2
- Ye, Y., Ngo, H. H., Guo, W., Liu, Y., Li, J., Liu, Y., ... Jia, H. (2017, January). Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater. *Science of the Total Environment*. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.078>
- Ye, Z., Shen, Y.; Ye, X. Zhang, Z. Chen, S. & Shi, J. (2014) Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: Property of aggregates. *Journal of Environmental Sciences*, 26 (5): 991-1000.